

Este exemplar corresponde a redação  
final da tese defendida por Luís Albert Orellana  
Rodrigues e aprovada pela Comissão julgadora  
em 10/05/85.

Edison Bittencourt

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE MATERIAIS POLIMÉRICOS  
COM LUZ ULTRAVIOLETA E SEU EFEITO SOBRE AS  
PROPRIEDADES DE DIFUSÃO

Autor: Luís Alberto Orellana Rodrigues

Orientador: Edison Bittencourt

011/85

Tese submetida à Comissão julgadora da  
Faculdade de Engenharia de Campinas  
como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Quí-  
mica.

Campinas, SP - 13.081

Março de 1985

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

"MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE MATERIAIS POLIMÉRICOS COM LUZ UL-  
TRAVIOLETA E SEU EFEITO SOBRE AS PROPRIEDADES DE ADESÃO"

Por

Engº LUÍS ALBERTO ORELLANA RODRÍGUEZ

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenha-  
ria Química, como requisito parcial à obtenção do grau de:

MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Campinas

1985

Dedico este trabalho a meus pais  
Manuel Antonio e Rosa Thelma pelo  
amor, compreensão e apoio demons-  
trados durante todos os momentos  
bons e difíceis da minha vida.

A concretização deste trabalho foi possível graças a:

- Universidade Estadual de Campinas - (UNICAMP)  
Faculdade de Engenharia de Campinas - (FEC)  
Departamento de Engenharia Química;
- Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil -  
(CETIQT).
- Organização dos Estados Americanos - (OEA).
- Universidade Federal de Santa Catarina - (UFSC)  
Centro Tecnológico - (CTC)  
Departamento de Engenharia Química - (ENQ).

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao Prof. Dr. Edison Bittencourt, pela orientação que dispensou a este trabalho e principalmente pela amizade e apoio sinceros.

À Dora Lilian Avelar Zayas, pelo carinho e incentivo.

A todo o corpo técnico e administrativo do CETIQT pelo atendimento sempre prestativo e em especial aos Srs. Hildebrando Amorim, Nelson Williams dos Santos Oliveira, Valéria Souza Martins, Luciene Gomes Brauns, Alfredo Ferreira de la Parra, Jorge José da Cunha, técnicos de laboratório, ao Diretor-Geral do CETIQT, Prof. Alexandre F. Rodríguez e ao Prof. Dr. Luis Gonzaga Lopes (in memoria) pelo apoio recebido.

Aos professores e colegas do Departamento de Engenharia Química da UNICAMP e da UFSC pelo incentivo, sugestões e participação.

Aos Srs. Norberto Tobias de Souza e Wilton Furquini e Srta. Emília Okuda, pelo excelente trabalho de desenho e fotografia.

Ao Sr. João Inácio Müller pelo esmero na datilografia deste trabalho.

A Poliolefina S.A. em especial aos Srs. Oswaldo e Domene e Júlio S. Kawato.

A Rhodia S.A. (Divisão de Filmes) em especial aos Srs. David Peppi, Hélio M. Geroschke e Alberto Vighi.

A Henkel do Brasil Indústrias Químicas Ltda. Divisão de Adesivos.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuiram à realização deste trabalho.

## ÍNDICE

RESUMO .....	i
ABSTRACT .....	ii
PARTE I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	1
1.1. Objetivo .....	2
1.2. Introdução .....	2
1.3. Tratamentos Tradicionais de Superfície .....	4
1.3.1. Tratamento por Chama .....	5
1.3.2. Tratamento por Reagentes Químicos .....	5
1.3.3. Tratamento Corona .....	6
1.4. Tipos de Radiação e suas Aplicações .....	9
1.5. Radiação Ultravioleta .....	10
1.6. Reações Foto-Oxidativas dos Polímeros .....	14
1.6.1. Reações Primárias da Foto-Oxidação dos Polímeros .....	15
1.6.2. Reações Secundárias da Foto-Oxidação dos Polímeros .....	19
1.7. Termodinâmica de Superfícies .....	20
1.7.1. Ângulo de Contato - Trabalho de Adesão Sólido-Líquido .....	20
1.7.2. Superfícies de Alta e Baixa Energia .....	23
1.8. Estimativa da Energia Superficial dos Polímeros..	27
1.8.1. Fundamentos Termodinâmicos .....	27
1.9. Tratamento Superficial de Materiais Polímeros com Radiação Ultravioleta .....	31
1.10. Poliéster .....	32
1.11. Polietileno de Baixa Densidade .....	35

1.12. Foto-Iniciador - Diacetil .....	37
1.13. Adesivo .....	38
PARTE 2 - MATERIAIS E MÉTODOS .....	39
2.1. Materiais .....	40
2.2. Equipamentos e Instrumentação .....	40
2.3. Metodologia .....	43
2.3.1. Fonte de Radiação Ultravioleta .....	43
2.3.2. Medida do Ângulo de Contato .....	45
2.3.3. Medida da Força de Adesão .....	46
2.3.4. Medida do Índice de Carbonila .....	49
2.3.5. Estimativa da Energia Superficial .....	50
2.3.6. Estimativa do Envelhecimento do Tratamento Superficial .....	51
PARTE 3 - RESULTADOS .....	53
3.1. Influência da Radiação Ultravioleta nas Propriedades Superficiais .....	54
3.1.1. Ângulo de Contato - Trabalho de Adesão ....	54
3.1.2. Energia Livre Superficial .....	55
3.1.3. Força de Adesão .....	56
3.1.4. Índice de Carbonila .....	57
3.2. Influência do Diacetil e de uma Atmosfera Nitroge- nada no Tratamento Superficial com Radiação Ultra- violeta .....	58
3.2.1. Ângulo de Contato .....	58
3.2.2. Força de Adesão .....	59
3.3. Envelhecimento do Tratamento Superficial com Ra- dição Ultravioleta .....	60



PARTE 4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	81
4.1. Quanto ao Ângulo de Contato .....	82
4.2. Quanto à Energia Livre Superficial .....	87
4.3. Quanto à Força de Adesão .....	91
4.4. Quanto ao Índice de Carbonila .....	96
4.5. Quanto ao Índice de Envelhecimento .....	100
 PARTE 5 - SUMÁRIO E CONCLUSÕES .....	 102
 PARTE 6 - PROPOSTAS DE NOVOS TRABALHOS .....	 107
6.1. Modificação Superficial dos Filmes de Poliéster com Radiação Ultravioleta: Estudos de Adsorção .....	108
6.2. Extensão para Outros Polímeros .....	108
6.3. Extensão para Outros Foto-Iniciadores .....	108
6.4. Modificação da Molhabilidade dos Filmes de PET e LDPE Tratados com Luz Ultravioleta Variando-se as Condições de Irradiação .....	109
6.5. Estudo do Mecanismo de Envelhecimento .....	109
6.6. Irradiação de Polímero Finamente Dividido Buscando Alterar Propriedades Internas ("Bulk Properties").	109
 PARTE 7 - BIBLIOGRAFIA .....	 110

## RESUMO

Como resultado do interesse na investigação de métodos de tratamento superficial para aumentar a adesão, filmes de poliéster e polietileno foram irradiados com luz ultravioleta. Para estabelecer um estudo sistemático da modificação superficial destes materiais, os seguintes parâmetros foram escolhidos para sua caracterização: Ângulo de Contato, Energia Livre Superficial e suas Componentes, Força de Adesão e o Índice de Carbonila Normalizado obtida dos espectros de absorção do infravermelho.

Todos os parâmetros foram relacionados com o tempo de exposição sob a radiação ultravioleta. As irradiações foram feitas na presença de ar e nitrogênio, como também com utilização do Diacetil, um foto-iniciador, aplicado na superfície dos filmes.

A duração do tratamento superficial foi estudada através do Índice de Envelhecimento, a diferentes temperaturas.

Dos resultados obtidos experimentalmente foi observado que as mudanças superficiais dos filmes são semelhantes às obtidas com outros tratamentos tradicionais de superfície. A modificação foi mais eficiente nos filmes de poliéster e em qualquer caso mais fortes na presença do foto-iniciador.

A componente polar da energia livre superficial foi o parâmetro chave para interpretar as mudanças nas propriedades de molhabilidade e adesão.

A energia da superfície diminuiu com o tempo após a irradiação e este decréscimo é influenciado pela temperatura.

## ABSTRACT

As the result of the interest in the investigation of methods of surface treatment of polymeric materials to increase adhesion polyester and polyethylene films were irradiated with ultraviolet light. In order to establish a systematic study of the surface modification of those materials, the parameter mentioned below were chosen for characterization of polymeric films: Contact Angle, Surface Free Energy and its Components, Force of Adhesion and Normalized Carbonyl Index obtained through measure of infrared absorption.

All the measurements above were related to the time of irradiation with ultraviolet light. Irradiations were conducted in the presence of air, nitrogen, and also with Diacetyl, a photo-initiator, applied on the surface of the films.

The durability of the treatments was studied by measuring its Aging Index, at different temperatures.

From the results obtained experimentally it was observed that the surface changes of the films were similar to those obtained with other surface treatments. The changes were more efficient with polyesters films, and in all cases more strong in the presence of the photo-initiator.

The polar component of the surface free energy was the key parameter to understand the changes in wetting and adhesion.

The surface energy decreased with time after irradiations, and this decrease was affected by temperature.





## PARTE 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é caracterizar a modificação superficial do polietileno tereftalato (PET) e do polietileno de baixa densidade (LDPE), irradiados com luz ultravioleta, medindo os seus efeitos na molhabilidade e nas propriedades de adesão dos mesmos.

Esta caracterização é feita através de medidas de ângulo de contato, de força de adesão e da variação do índice de carbonila normalizado, obtido por espectroscopia de absorção de infravermelho e das medidas da energia livre superficial.

O estudo visa a obtenção dos dados necessários para estabelecer um novo método de tratamento superficial de materiais poliméricos com a finalidade de melhorar as suas propriedades de superfície - o tratamento com luz ultravioleta.

### 1.2. INTRODUÇÃO

Os polímeros ocupam hoje um importante papel dentro da indústria. Os processos de fabricação industrial, sendo típico para cada variedade de polímero, conduzem as suas propriedades àsquelas exigidas para o seu uso.

Muitas e importantes aplicações dos materiais poliméricos requerem que sejam aderentes com outras substâncias. Porém, muitos destes materiais poliméricos apresentam baixa energia superficial e assim as suas propriedades de adesão não estão adequadas para a sua utilização industrial.

Como exemplo, temos que a superfície das poliolefinas são relativamente inertes e como resultado tintas, adesivos e

impressões não se aderem tão facilmente às suas superfícies (29). Os filmes de poliéster, de grande uso industrial, também apresentam um comportamento superficial que se opõe às requeridas para aplicação de tintas, adesivos e impressões, já que similarmente às poliolefinas apresentam baixa energia superficial (5).

Com a finalidade de adequar as propriedades de superfície dos materiais poliméricos, surgiram métodos de tratamento superficial; entre eles o tratamento por chama, o tratamento com reagentes químicos e o tratamento corona, visando melhorar as condições de molhabilidade e de adesividade como consequência das modificações superficiais provocadas pelos mesmos.

As modificações superficiais como efeito da radiação ultravioleta nos materiais poliméricos foram observadas anteriormente. CHU, H. et alii (19), verificaram que a força de adesão das juntas adesivas formadas por filmes de PET aumentava quando os filmes eram irradiados com luz ultravioleta e que este aumento era maior quando a radiação era feita na presença de foto-iniciadores. OWENS, E., também observou que a auto-adesão das juntas adesivas formadas por filmes de poliéster aumentava quando a superfície dos mesmos era submetida à radiação ultravioleta (39).

Destas observações pode-se dizer, a priori, que a radiação ultravioleta poderia constituir-se em um novo recurso para a modificação superficial, porém tem sido muito pouco estudada. Querendo então estabelecer um novo método de tratamento superficial dos materiais poliméricos, este estudo visa caracterizar a modificação superficial de filmes de PET e de LDPE tratados com luz ultravioleta e medir seus efeitos nas



propriedades de adesão e molhabilidade. Já que os melhoramentos destas propriedades são efeitos de uma oxidação superficial, a caracterização também foi feita com a presença do Diacetil como foto-iniciador e também com um ambiente rico em nitrogênio durante o processo de radiação e assim determinar a sua influência.

Os parâmetros utilizados para caracterizar este novo método de modificação superficial dos materiais poliméricos foram: o ângulo de contato, a força de adesão, o índice de carbonila normalizado; estimativa da energia superficial em função do tempo decorrido após exposição sob a radiação ultravioleta e medidas de envelhecimento do tratamento superficial em função da temperatura.

### 1.3. TRATAMENTOS TRADICIONAIS DE SUPERFÍCIE

Um grande número de materiais poliméricos apresentam baixa energia superficial, exigindo desta maneira tratamentos de superfície para a sua utilização industrial em certos casos. Estes tratamentos tem por objetivo melhorar as condições de molhabilidade e de adesividade destes materiais.

Entre os métodos tradicionais de tratamento de superfície dos materiais poliméricos, encontram-se:

- Tratamento por Chama
- Tratamento por Reagentes Químicos
- Tratamento Corona (Descargas Elétricas).

### 1.3.1. Tratamento por Chama

Este é um dos métodos que tem sido utilizado industrialmente há décadas passadas, no tratamento superficial dos filmes de polietileno (43). Neste método um dos lados da superfície é exposto à chama num período curto de tempo, enquanto que o outro lado é esfriado a fim de prevenir um encolhimento excessivo.

Os resultados deste tratamento eram verificados pela melhora das propriedades de adesão. Este método porém, apresenta dificuldades de controle, não permitindo assim um estudo sistemático.

### 1.3.2. Tratamento por Reagentes Químicos

O tratamento de superfícies poliméricas com reagentes químicos tem sido um dos métodos mais utilizados industrialmente. Através deste método, os materiais poliméricos são imersos em soluções químicas, nas quais são deixados num período de tempo e à uma certa temperatura com o que se obtém uma oxidação superficial, melhorando as suas propriedades de adesão e de molhabilidade.

As superfícies de filmes de polipropileno (PP) e do polietileno de alta (HDPE) e baixa densidades (LDPE) foram tratadas com uma solução de ácido crômico. Este tratamento provoca uma oxidação superficial destes materiais poliméricos formando grupos carboxílicos na cadeia como grupos terminais, aumentando assim a energia superficial e como consequência melhorando as propriedades de adesão (30).

Industrialmente, o tratamento da superfície dos filmes de polietileno com uma mistura incluindo ácido crômico é frequentemente realizado a temperaturas relativamente altas; em torno de 70°C (31).

Quando filmes de polietileno são tratados com uma mistura de ácido sulfúrico e cloreto de potássio, grupos carboxílicos são formados na sua superfície. Este grau de oxidação obtido aumenta a energia superficial traduzindo-se no melhoramento das propriedades de adesão (32).

### 1.3.3. Tratamento Coroná (Descargas Elétricas)

É conhecido que descargas elétricas modificam a natureza física e química das superfícies poliméricas e em geral aumentam sua molhabilidade por líquidos e adesão por outros materiais.

Industrialmente estas cargas elétricas para a modificação superficial de materiais poliméricos é obtida pelo equipamento corona. Este equipamento é constituído de dois eletrodos. Um destes eletrodos, com uma chapa na forma de T invertido é alimentado por uma corrente alternada de alta voltagem. O segundo eletrodo, na forma de cilindro e coberto com um dielétrico, está ligado ao polo terra. A abertura ou separação entre os eletrodos pode ser ajustada e os filmes a serem tratados são colocados no cilindro. O movimento rotativo do cilindro garante a mudança da superfície submetida ao tratamento corona e o tempo durante o qual a superfície dos materiais poliméricos estão sob a descarga elétrica (3).

AMOUROUX, J. et alii (5), estudaram as mudanças superficiais em filmes de PET tratados com descargas elétricas através do parâmetro de molhabilidade. Os parâmetros de descarga estudados foram a intensidade da corrente, a distância entre os eletrodos e o tempo de exposição sob as descargas elétricas. As análises mostraram que as espécies fixadas na superfície são oxigênio, na forma de funções carboxílicas devido à oxidação superficial, e nitrogênio na forma de aminas ou óxidos nitrogenados. Utilizando medidas das relações O/C e N/C e da Tensão Superficial ( $\gamma$ ), determinaram a modificação do polímero com o tratamento corona.

LECLERQ, B. et alii (32), observaram as mudanças superficiais nos filmes de PET tratados com corona, pela adsorção de íons de cálcio radioativo, causada pela formação de grupos -OH na superfície dos filmes e pelas medidas de ângulo de contato que define seu parâmetro de molhabilidade. Dos estudos físicos e químicos dos filmes de poliéster tratados com corona deduziram que as reações ocorrendo durante as descargas elétricas tem como resultado a formação de grupos hidroxifenólicos, que são os responsáveis pela adsorção dos íons de cálcio e pelo aumento da molhabilidade.

OWENS, D.K. (38) fez estudos de auto-adesão induzida pelo tratamento corona, sob as condições de aquecimento e pressão, nos filmes de polietileno. Do mecanismo da reação deduziu que a força de adesão entre os filmes era devido a uma ponte de hidrogênio formada pelo grupo cetônico enolizado na superfície de um filme e pelos grupos carboxílicos na outra como consequência do tratamento. Observou também que há uma forte dependência da força de adesão com a temperatura na qual as juntas adesivas com filmes tratados com corona eram forma

das, já que admite-se que com o aumento da temperatura há uma reorientação dos grupos enólicos, como uma consequência de um maior movimento da cadeia molecular, que faz com que fiquem orientados para o interior e assim as pontes de hidrogênio formam-se na mesma superfície e diminui a força de adesão entre os filmes que formam a junta adesiva.

O mesmo tipo de estudo foi feito em filmes de PET e do mecanismo da reação devido ao tratamento corona, Owens deduz que a ponte de hidrogênio que favorece a auto-adesão das juntas formadas pelos filmes tratados é a formada entre os grupos enólicos na superfície de um filme e os grupos carboxílicos na outra(39). Os efeitos da temperatura também foram observados e com o seu aumento há uma reorientação das moléculas, onde os grupos polares dirigem-se ao interior da superfície dos mesmos diminuindo assim a energia livre polar superficial ( $\gamma_s^p$ ).

CARLEY, J.F. & KITZE, P.T.(16) estudaram os efeitos físicos do tratamento corona em filmes de polietileno. O grau de tratamento foi caracterizado pelas medidas dos componentes polar e de dispersão da energia livre superficial dos filmes e pelas medidas da força de adesão. Os parâmetros estudados do equipamento corona foram a intensidade da corrente, a frequência aplicada, a espessura do dielétrico e a abertura entre o eletrodo e o filme. Os estudos realizados concluíram que a chave do entendimento das mudanças no comportamento aderente dos filmes devido ao tratamento é a componente polar da energia livre superficial ( $\gamma_s^p$ ) que diretamente afeta as propriedades de molhabilidade e de adesão.

ROSSMANN, K.(43), estudou o melhoramento das propriedades de adesão dos filmes de polietileno tratados com corona.

Após o tratamento e da análise dos espectros de absorção do infravermelho deduz que o tratamento causou a formação de grupos insaturados ( $C = C$ ) e de grupos carbonílicos ( $C = O$ ) na cadeia molecular do polietileno, concluindo então que a melhoria nas propriedades de adesão nos filmes era devido à oxidação superficial.

#### 1.4. TIPOS DE RADIAÇÃO E SUAS APLICAÇÕES

O espectro eletromagnético (Figura 1.1) contém vários tipos de radiação, que de acordo com o seu poder energético e o seu poder de penetração, estabelece rotas básicas comerciais nos processos industriais onde esta se utiliza.

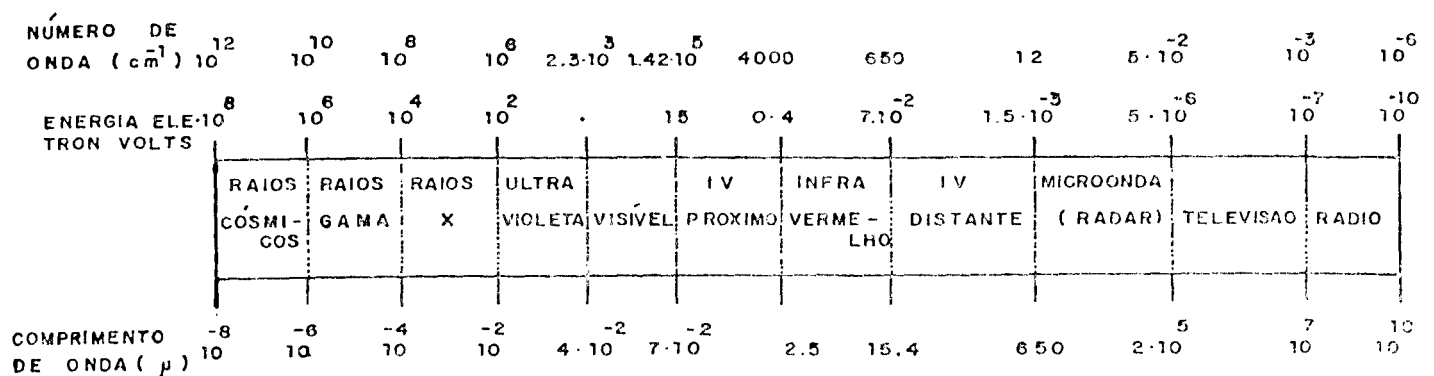


Figura 1.1-O ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO

Entre os tipos de radiação utilizados industrialmente estão a radiação gama, obtida de um elemento radioativo, geralmente o Cobalto 60, a radiação eletromagnética das microondas e a radiação ultravioleta (33, 46).

A radiação gama é utilizada na esterilização de produtos medicinais e alimentos, no tratamento de efluentes, porém não se aplica a tratamentos superficiais, tem grande poder de penetração exigindo de cuidado e proteção.

A radiação eletromagnética das microndas tem uso mais familiar no aquecimento a alta frequência, de plásticos como PVC e compostos fenólicos. Normalmente estes processos simplesmente geram calor sem alterar a estrutura química do polímero.

A radiação ultravioleta é uma forma de energia relativamente baixa que requer a ação especial de foto-iniciadores. A luz ultravioleta decompõe o foto-iniciador para formar espécies quimicamente ativas que podem ser usadas para reticulação de resinas ou outras reações polimérica na cadeia principal de polímeros. A radiação ultravioleta vem a ser um importante fator na tecnologia de adesivos e cura de vernizes.

Cabe dizer que certos processos de radiação são uma importante rota para a síntese de novos materiais. No momento atual a tecnologia para modificação seletiva de materiais, através dos processos de radiação, está aumentando bastante e provando ser de muita utilidade; favorecendo na produtividade, nos custos de linha de produção e no performance dos produtos manufaturados; contribuindo assim à desmistificação do seu uso, destacando-se a radiação por ultravioleta e acelerador de elétrons.

#### 1.5. RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Ultravioleta é a porção do espectro eletromagnético que se estende desde o visível até a região dos Raios X (Figura 1.1). Este tipo de radiação tem sido estudada para observar os seus efeitos nas propriedades dos materiais poliméricos, e em processos de polimerização.

KATO, K. (28), fez estudos dos efeitos da radiação ul-

travioleta nos filmes de polietileno. O estudo foi feito através das medidas de ângulo de contato e comparando os valores de 2,4 dinitrofenilhidrazona formada, devido à reação dos filmes irradiados com luz ultravioleta em uma solução de 2,4 dinitrofenilhidrazina. Dos espectros de absorção de infravermelho, os filmes de polietileno de alta densidade mostraram maior formação de grupos carbonílicos comparados com os de baixa densidade, devido à maior oxidação superficial, como uma consequência do maior conteúdo de ligações duplas olefínicas. Por outro lado nos filmes de LDPE, devido ao maior número de regiões amorfas, houve uma maior formação de 2,4 dinitrofenilhidrazona.

BLAIS, P. et alii (9), estudaram o efeito da luz ultravioleta nos filmes de PET. O efeito da radiação foi observado através dos espectros no infravermelho, dos espectros de fluorescência e através de microscopia eletrônica. Do mecanismo da fotodegradação que envolve tanto reações de fotólise, como de foto-oxidação, deduziram que estas reações resultam na formação de grupos terminais - COOH, onde para grupo terminal - COOH há uma reação de cisão de cadeia na camada superficial do polímero.

OWENS, D.K. (39), fez estudos de auto-adesão induzida pela radiação ultravioleta nos filmes de PET quando com estes formam-se juntas adesivas sob condições de pressão e temperatura. Do mecanismo da reação deduz que a força de adesão entre os filmes é devida à uma ponte de hidrogênio formada pelo hidrogênio do grupo fenol criado pela radiação ultravioleta em uma superfície com o grupo carboxílico na outra. Similarmente ao tratamento corona, quando a priori os filmes de poliéster tratados com luz ultravioleta são aquecidos, para formarem as juntas adesiva, perdem a sua capacidade de auto-adesão, como



uma consequência da reorientação molecular, já que os grupos químicos responsáveis por esta propriedade orientam-se para o interior e daí que as pontes de hidrogênio formam-se na mesma superfície.

DAY, M. & WILES, D.M. (22), estudaram os efeitos da radiação ultravioleta nos filmes de PET em diferentes comprimentos de onda e em várias atmosferas. A degradação foi observada através das medidas de resistência à tensão, de peso molecular, dos grupos terminais - COOH e da emissão fluorescente do polímero. Do aumento de grupos terminais e do material fluorescente, concluíram que as modificações do polímero estão associadas com as reações superficiais ocorridas devido à exposição do material polimérico à luz ultravioleta. Foi observado que também em um ambiente nitrogenado ocorre reticulação e que em uma atmosfera oxidativa ocorre cisão de cadeia e formação de material fluorescente.

AKAY, G. et alii (4), estudaram o efeito da orientação na degradação oxidativa obtida por radiação ultravioleta nos filmes de PE e PVC. O estudo foi feito através dos índices de carbonila, obtido dos espectros de absorção de infravermelho, em função do tempo de exposição. No caso do PVC há um aumento deste índice com o aumento da orientação, mas no caso do polietileno há um decréscimo; sendo que, quando o polietileno é de alta densidade este decréscimo é drástico devido a uma redução na permeabilidade e solubilidade do oxigênio dando como resultado uma diminuição significativa na taxa de degradação oxidativa.

MILTZ, J. & NARKINS, M. (35), estudaram os efeitos da radiação ultravioleta no LDPE reticulado quimicamente. Mediram

a variação das propriedades mecânicas em função do tempo de exposição, do grau de reticulação e da presença de estabilizadores à radiação ultravioleta. Amostras bem reticuladas e estabilizadas mostraram uma maior resistência à radiação. A reticulação por si só não trouxe melhoras significativas na resistência à degradação.

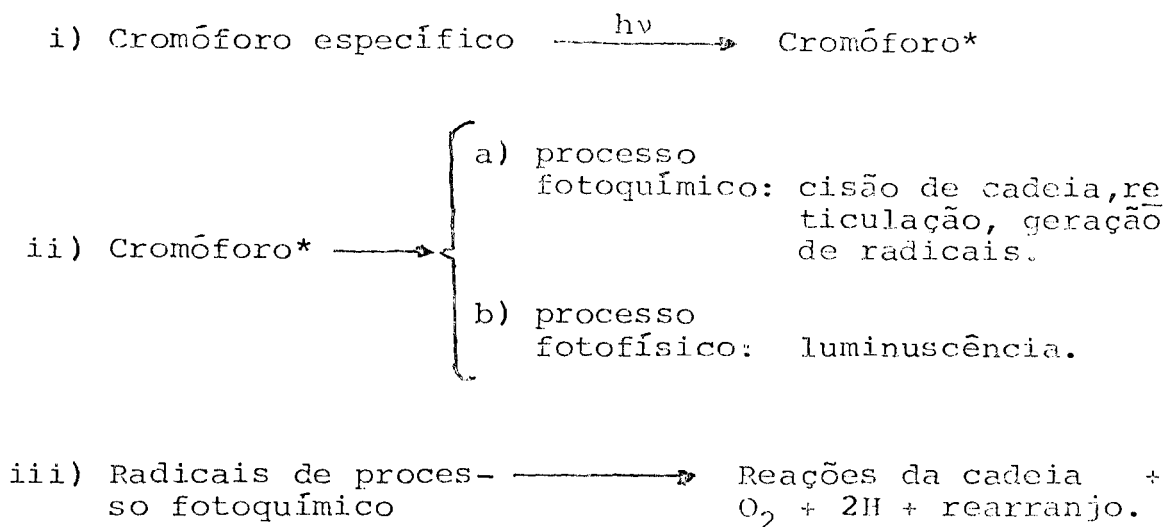
MLINAC, M. et alii (36), estudaram as mudanças nas propriedades físicas, químicas e mecânicas de filmes de polietileno coloridos sob a radiação ultravioleta. Utilizaram-se pigmentos comerciais e mediu-se a elongação à ruptura, índice de carbonila e índice de reticulação. Foi observado que o grau de degradação depende da natureza do pigmento.

CARLSSON, D.J. & WILES, D.M. (17), estudaram, os efeitos da luz ultravioleta nas propriedades químicas e mecânicas das fibras poliméricas. Três polímeros foram utilizados em seus estudos, que tem por objetivo observar as mudanças das propriedades de três grupos genéricos de materiais poliméricos utilizados na produção de fibras, sendo eles o polipropileno (PP), o poliéster (PET) e o poli (1,3 - fenileno isotalamida (Pm PiPA). As reações de iniciação e os processos dependentes do oxigênio foram estudados em detalhe a fim de avaliar o papel que estas reações tem na determinação das propriedades mecânicas. O estudo foi feito através das medidas de fluorescência, da variação das bandas de absorção no infravermelho na região das carbonilas, a elongação à ruptura e a tensão limite de resistência.

## 1.6. REAÇÕES FOTO-OXIDATIVAS DOS POLÍMEROS

As interações dos fótons com os sólidos poliméricos são relativamente complexos. Apesar dos aspectos comuns entre a fotoquímica dos polímeros, a fotoquímica em fase gasosa, e a oxidação térmica dos hidrocarbonetos, as propriedades particulares das macromoléculas sólidas, como por exemplo o grau de cristalinidade, a mobilidade molecular, o grau de reticulação, impõem uma grande influência nas reações foto-oxidativas das macromoléculas que são estudadas a parte (18).

Uma tentativa para entender tais reações está indicada a seguir:



Ou seja, cromóforos específicos (grupos químicos, complexos, impurezas) interagem com uma energia específica e vem a ser cromóforos eletronicamente excitados. Em geral uma porção desta energia resulta numa variedade de reações que envolve a ruptura de ligações químicas. Considerando que o rendimento quântico varia enormemente, uma alternativa para dissipar a energia absorvida é uma variedade de processos fotofísicos. Por outro lado, radicais formados no processo de ruptura da cadeia molecular devem sofrer uma variedade de reações secundárias.

rias, algumas das quais envolvem o oxigênio. Sendo assim a grande maioria de polímeros orgânicos comerciais degradam na presença de ar quando expostos à luz solar, devido a fração ultravioleta (47).

É usualmente a absorção de energia da luz ultravioleta que conduz à ruptura das cadeias e à alteração das propriedades do polímero. Já que a luz deve ser absorvida para que uma reação química ocorra, a concentração, localização e natureza dos cromóforos é altamente significativa na determinação da taxa de foto-oxidação dos polímeros.

De acordo com a lei de Grotthus-Draper(42), uma condição necessária para que uma reação química ocorra é que haja a excitação da molécula pela absorção de um quantum de luz que seja de suficiente energia. Cada fóton ou quantum absorvido ativa somente uma molécula.

As reações fotoquímicas ocorrem usualmente em dois estágios:

- I. A reação fotoquímica primária, que é devida ao quantum de luz absorvido, envolvendo estados eletronicamente excitados. Estes processos foram caracterizados como sendo independentes da temperatura.
- II. Reações secundárias das várias espécies químicas: moléculas, íons, radicais; que foram produzidos pela reação fotoquímica primária.

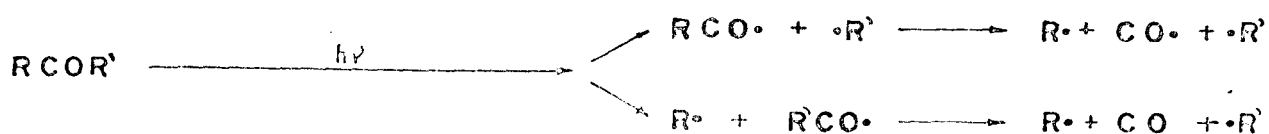
#### 1.6.1. Reações Primárias da Foto-Oxidação dos Polímeros

Quando os cromóforos que absorvem os fótons incidentes em um polímero são conhecidos, é possível identificar o pro-

cesso fotoquímico que ocorre baseado nos produtos que são formados. Por exemplo, as reações fotoquímicas excitados em compostos orgânicos, são classificados como reações de Norrish do tipo I, II e III (42).

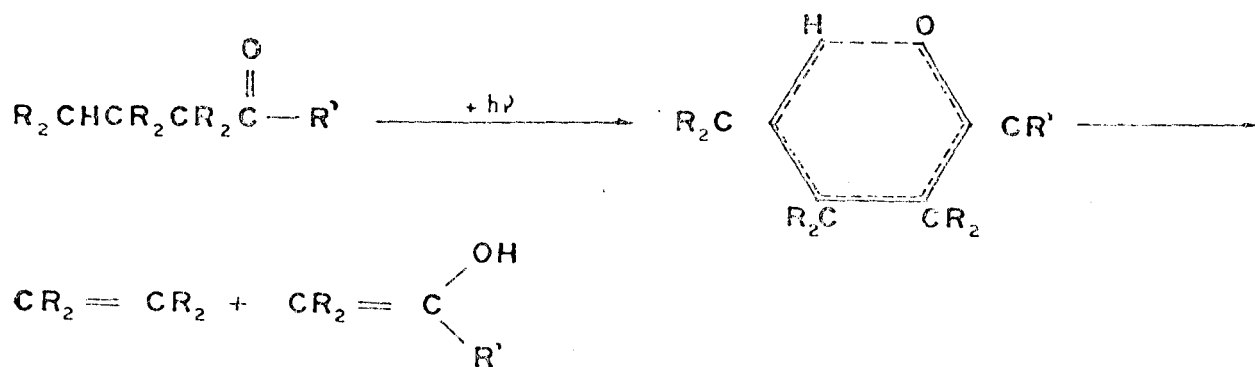
#### - Reações de Norrish Tipo I

No processo primário, a ligação entre o grupo carbonila e o carbono adjacente, é homoliticamente quebrada. Duas possíveis reações primárias podem ocorrer.



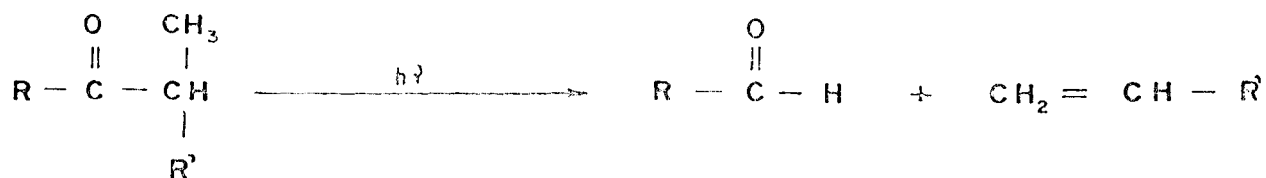
#### - Reações de Norrish Tipo II

É um processo intramolecular que ocorre com a formação de um produto intermediário cíclico de seis membros. A abstração do hidrogênio do carbono resulta na subsequente decomposição para uma olefina e um álcool ou um aldeído.



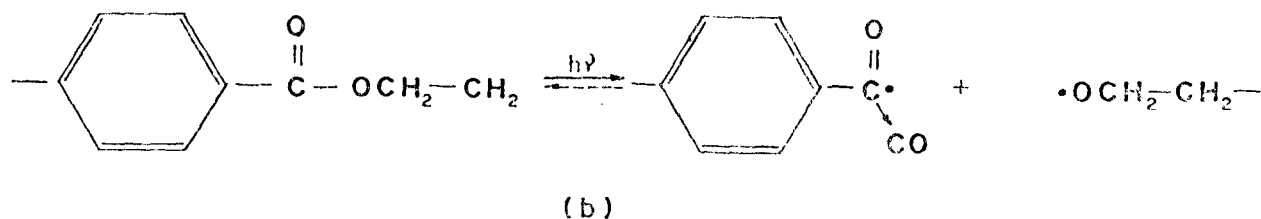
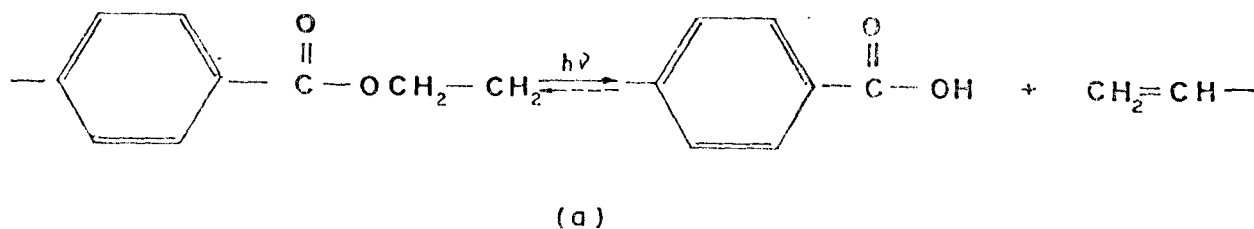
- Reações de Norrish Tipo III

É o processo intramolecular, envolvendo transferência de um  $\beta$ -hidrogênio resultando na formação de um aldeído e de uma olefina através da cisão da ligação C-C adjacente ao grupo carbonila.



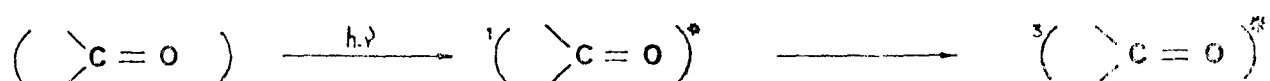
Todos os tipos de reações de Norrish são muito importantes nos mecanismos de fotodegradação dos polímeros como na cisão das ligações na cadeia principal que devam ocorrer.

No PET é bem conhecido que o grupo carbonila é o cromóforo da foto-oxidação. Assim, o processo primário poderia ser conhecido e sendo algumas destas opções (47):



Quando há dúvidas sobre o locus da excitação eletrônica nas cadeias poliméricas, submetidas à radiação ultravioleta, a determinação do processo e produtos primários é usualmente difícil; porém sabe-se que impurezas absorventes de radiação ultravioleta podem ser incorporadas nos materiais poliméricos nos processos de síntese ou processamento, algumas vezes no estoque ou no uso do próprio material (47).

As poliolefinas, entre elas o PE, na sua forma pura não deveriam apresentar absorção de luz ultravioleta, porém devido à ocorrência de reações de fotodegradação admite-se que os efeitos químicos da radiação ultravioleta nestes materiais é devido a grupos carbonílicos localizados ao longo da molécula polimérica. Estes grupos são formados por várias reações secundárias durante a síntese ou processamento do polímero (42). Assim, estes grupos carbonil existentes no material polimérico exposto à radiação ultravioleta são facilmente excitados a um estado singlet ou triplet que poderia conseqüentemente iniciar um número de reações fotoquímicas:



Não há dúvidas que os grupos hidroperóxidos também tem um importante papel nos processos de foto-oxidação de numerosos polímeros hidrocarbonados. A seqüência abaixo mostra a



formação de hidroperóxidos que resulta na foto-instabilidade das macromoléculas. A fotólise direta de polímeros hidroperoxi





cisão de radicais alcoxi segue à fotocisão do grupo - OOH.

O número de possíveis e prováveis reações secundárias que segue à iniciação na foto-oxidação da maioria dos polímeros é muito alta. Somando-se o fato de que as impurezas cromóforas em polímeros não absorventes influenciarão fortemente no processo de reações secundárias dominantes da foto-oxidação, e considerando-se que estas impurezas dependem da história do polímero, o estabelecimento de processos gerais é difícil.

## 1.7. TERMODINÂMICA DE SUPERFÍCIES

### 1.7.1. Ângulo de Contato - Trabalho de Adesão Sólido-Líquido

Colocando uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida podemos observar dois fenômenos: ou o líquido espalha-se inteiramente sobre a superfície, ou permanece na forma de gota possuindo um ângulo de contato definido entre a fase líquida e a fase sólida como mostrado na figura 1.2, a seguir (2, 41).

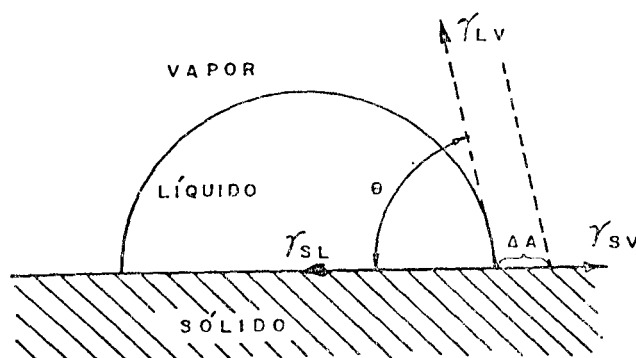


Figura 1.2 - INTERFACE SÓLIDO - LÍQUIDO

- $\theta$  : Ângulo de Contato
- $\gamma_{SL}$  : energia interfacial sólido-líquido
- $\gamma_{SV}^o$  : energia interfacial sólido-vapor saturado
- $\gamma_{LV}^o$  : energia interfacial líquido-vapor saturado.

A mudança na energia livre superficial  $\Delta G^S$  acompanha do um pequeno deslocamento do líquido tal que a mudança da área da interfase do sólido coberto seja  $\Delta A$ , e não considerando a adsorção de vapor pela superfície é:

$$\Delta G^S = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})\Delta A + \gamma_{LV}\cos(\theta - \Delta\theta)\Delta A \quad (\text{Eq. 1.1})$$

no equilíbrio,

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta G^S}{\Delta A} \approx 0 \quad (\text{Eq. 1.2})$$

ou seja,

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \gamma_{LV}\cos(\theta - \Delta\theta) \approx 0 \quad (\text{Eq. 1.3})$$

Desprezando os diferenciais de 2ª ordem, temos

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV}\cos\theta = 0 \quad (\text{Eq. 1.4})$$

ou

$$\gamma_{LV}\cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{Eq. 1.5})$$

Em virtude da atração existente entre as moléculas de duas fases em contato entre si, no caso sólido-líquido, é necessário realizar um trabalho para separar as duas fases. Este trabalho referido à área unitária é denominado trabalho de adesão. A temperatura e pressão constante, o trabalho de adesão para separar as fases sólido-líquido é dado por,

$$W_{AD} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (\text{Eq. 1.6})$$

Onde  $W_{AD}$  é o trabalho de adesão.

Levando em conta a definição de trabalho de adesão e combinando-a com a equação 1.5 temos uma nova relação para definir o trabalho de adesão, isto é:

$$W_{AD} = \gamma_{LV}^o (1 + \cos \theta) \quad (\text{Eq. 1.7})$$

A equação 1.7 é conhecida como a equação de Young-Dupré. Esta equação é de grande utilidade pois relaciona duas grandezas determináveis com relativa facilidade e precisão:

$$\gamma_{LV}^o \text{ e } \theta.$$

Analisando a Equação 1.7, temos que quando

$$\theta = 0, \quad \cos \theta = 1 \text{ e } W_{AD} = 2\gamma_{LV}^o$$

Isto é, o ângulo de contato igual a zero observa-se quando o trabalho de adesão sólido-líquido iguala ou supera o trabalho de coesão do líquido. Em outras palavras, o líquido se espalha na superfície sólida quando as forças de atração sólido-líquido igualam ou superam as forças de atração líquido-líquido.

Para  $\theta = 180^\circ$  temos que  $\cos \theta = -1$  e  $W_{AD} = 0$ . Este é o caso limite no qual não há adesão entre as duas fases. Observando a figura 1.3, concluímos que o ângulo de contato é uma medida conveniente da molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido.

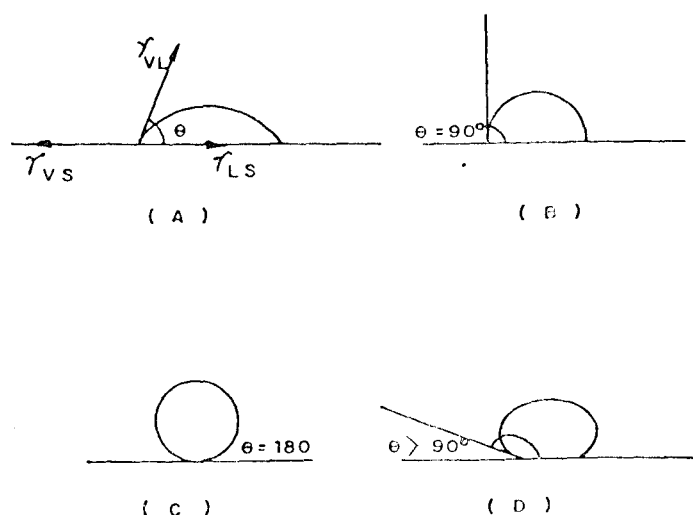


Figura 1.3 - POSSIBILIDADES DE UM ÂNGULO DE CONTATO ENTRE GOTA DE LÍQUIDO E SUPERFÍCIE SÓLIDA.

O valor do ângulo de contato pode ser medido com um líquido avançando sobre uma superfície sólida seca, ou retrocedendo de uma superfície molhada. Observa-se em geral, uma histerese nos valores do ângulo de contato, explicada por vários fatores, entre eles, a contaminação do líquido ou da superfície sólida e a rugosidade apresentada por esta.

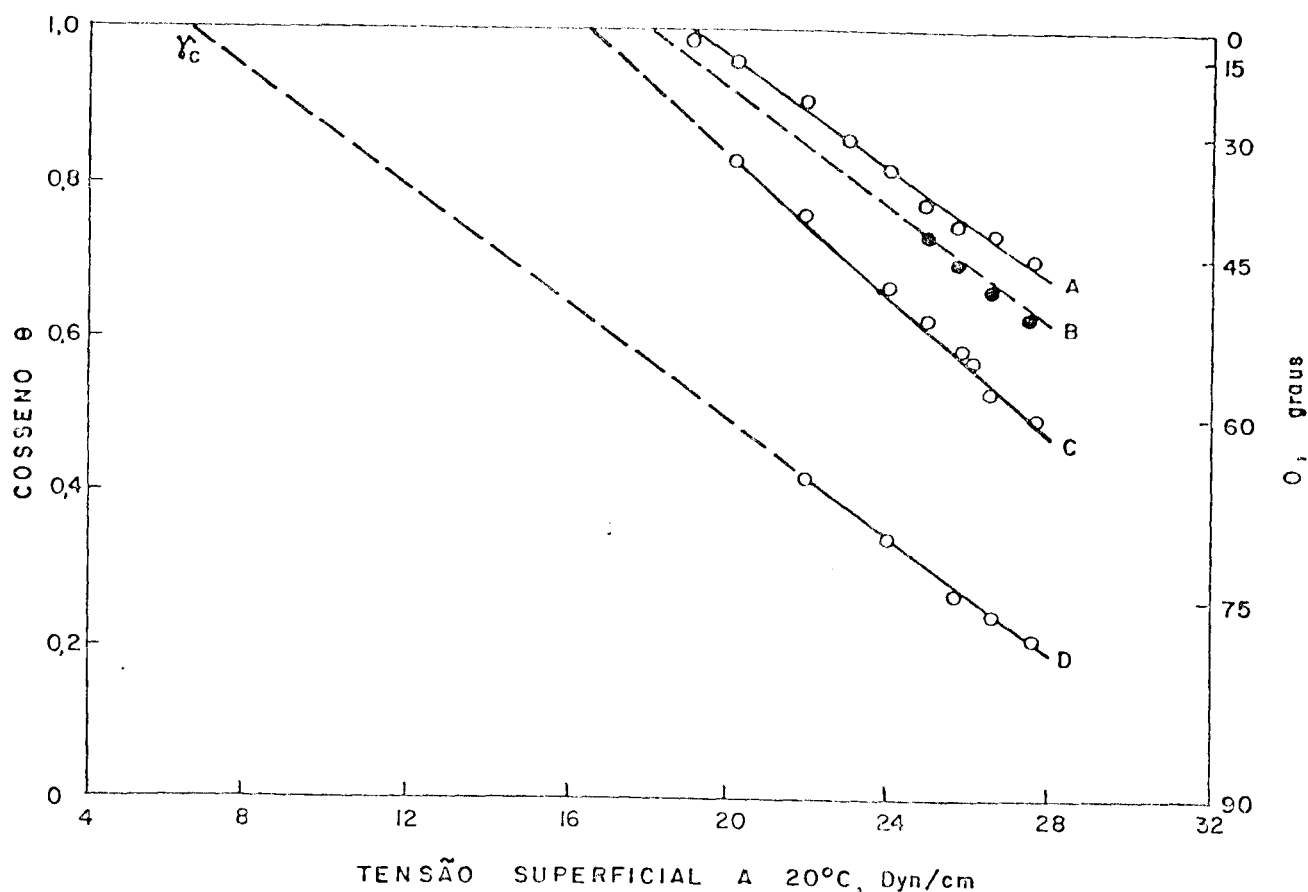
#### 1.7.2. Superfícies de Alta e Baixa Energia

É conveniente dividir os materiais em duas classes que possuam valores extremos de energia livre superficial. A energia livre superficial da maioria dos líquidos (excluindo os líquidos metálicos) é menor que 100 dinas/cm. Alguns materiais sólidos, entre eles os metais, os óxidos metálicos, a sílica, o rubi e o diamante, possuem uma energia livre superficial na faixa de 500-5000 dinas/cm e assim se diz de suas superfícies que são de alta energia, e conseqüentemente os líquidos orgânicos

cos e a maioria dos líquidos inorgânicos se espalham com certa facilidade sobre as suas superfícies.

Por outro lado a maioria dos polímeros orgânicos possuem uma energia livre superficial inferior a 100 dinas/cm e desta forma as suas superfícies são denominadas de baixa energia (10).

Estudos sistemáticos do ângulo de contato observados para uma variedade de líquidos em várias superfícies de alta e baixa energia, entre eles os materiais poliméricos, apresentam muitas regularidades no fenômeno da molhabilidade. Uma relação linear foi estabelecida empiricamente entre o cosseno do ângulo de contato ( $\theta$ ) e a tensão superficial ( $\gamma_{LV}^o$ ) de cada série homóloga de líquidos orgânicos. Assim chegou-se ao conceito útil da tensão superficial crítica de molhabilidade ( $\gamma_c$ ) para cada série homóloga.  $\gamma_c$  é definido pela interseção da linha horizontal  $\cos \theta = 1$  com a linha reta extrapolada quando graficamos o  $\cos \theta$  em função da tensão superficial  $\gamma_{LV}^o$ , tal como mostra a figura 1.4 a seguir (2, 10, 41).



A : Politetrafluoretileno      C : Poliperfluorpropileno  
 B : F.E.P. Teflon              D : Monocamada de Ácido Perfluraurico

Figura 1.4 - Tensão Superficial Crítica de Várias Superfícies (6).

Resultados dos estudos de molhabilidade em sólidos poliméricos de interesse geral estão resumidos na tabela 1.1. A tensão superficial crítica dos sólidos poliméricos varia com a composição superficial, assim para sólidos poliméricos onde há uma introdução de átomos de cloro covalente, existe um aumento marcado da molhabilidade do polímero. Desta forma, em uma série de copolímeros do politetrafluoretileno ao polítrifluorocloretileno, há um regular acréscimo na tensão superficial.

al crítica de molhabilidade.

Similarmente um grande acréscimo foi observado na tensão superficial crítica de molhabilidade na substituição do átomo de hidrogênio do PE por átomos de cloro (6, 10).

TABELA 1.1 - Tensão Superficial Crítica ( $\gamma_c$ ) de Polímeros (10)

POLÍMERO	( $\gamma_c$ ) (dina/cm) 20°C
Polihexafluorpropileno .....	16,2
Politetrafluoretileno .....	18,5
Politrifluoretileno .....	22
Poli (fluoreto de vinilideno) .....	25
Poli (fluoreto de vinila) .....	28
Polietileno .....	31
Politrifluorcloroetileno .....	31
Poliestireno .....	33
Poli (álcool de vinila) .....	37
Poli (cloreto de vinilideno) .....	40
Poli (cloreto de vinila) .....	40
Poli (etileno tereftalato) .....	43

RAY, E. (10) encontra uma faixa de variação da tensão superficial crítica de 40 a 45 dinas/cm para uma série de superfícies ricas em grupos hidroxílicos. Estes valores de  $\gamma_c$  estão razoavelmente próximos daqueles materiais poliméricos que tem superfícies ricas em oxigênio como a do polietileno tereftalato.

Considerando que  $\gamma_c$  para a maioria dos polímeros apresentados na tabela 1.1 estão bem abaixo da tensão superficial

da água (72,8 dinas/cm) todos eles são hidrofóbicos - sem molhabilidade relativa à água.

### 1.8. ESTIMATIVA DA ENERGIA SUPERFICIAL DOS POLÍMEROS

Muitas importantes aplicações dos polímeros requerem que estes sejam aderentes a outras substâncias. A adesão é uma manifestação das forças atrativas que existem a nível molecular. Estas forças podem ser divididas em três categorias. As primárias (químicas), as quase-químicas (pontes de hidrogênio) e as secundárias (Van der Waals). Nesta última categoria estão incluídas as forças de Keesom, devido a dipolos permanentes na molécula; as forças de Debye, causada por uma molécula com dipolo permanente induzindo a molécula vizinha por polarização; e as forças de London devido a dipolos instantâneos produzidos pelo movimento de elétrons dentro da molécula. Estas forças de London formam a maior parte ou totalmente das forças atrativas em polímeros tais como o PE (2, 6, 10).

Fortes junções adesivas podem ser formadas pela atração das forças de Van der Waals ou pelas pontes de hidrogênio porém, tais forças decrescem com o inverso da distância à sétima potência exigindo um contato muito íntimo. Por outro lado a molhabilidade de superfícies poliméricas por adesivos é necessária para o desenvolvimento de juntas adesivas fortes (10).

#### 1.8.1. Fundamentos Termodinâmicos

Dos estudos de físico-química de superfícies temos uma relação que define o ângulo de contato ( $\theta$ ) de um líquido L em



uma superfície sólida S através da equação de Young (2, 41).

$$\gamma_{LV}^o \cos \theta = \gamma_{SV}^o - \gamma_{LS} - \pi_e \quad (\text{Eq. 1.8})$$

Onde,  $\gamma_{SV}^o$ ,  $\gamma_{LV}^o$ ,  $\gamma_{SL}$  e  $\theta$  são os parâmetros já definidos anteriormente no item 1.7.1 e  $\pi_e$  é o decréscimo da energia livre superficial devido à adsorção de vapor pela superfície.

É evidente que a molhabilidade fica favorecida por baixa energia interfacial, alta energia superficial do sólido e baixa energia superficial do líquido. Infelizmente só o ângulo de contato e a energia livre superficial do líquido são susceptíveis a uma determinação experimental direta. Para se entender e prever a adesão em materiais poliméricos, é necessário e essencial que algumas relações de  $\gamma_{SV}^o$  e  $\gamma_{SL}$  sejam conhecidas.

FOWKES, F.M. em suas considerações teóricas das forças atrativas nas interfases sugere que a energia livre total superficial é a somatória das contribuições das diferentes forças intermoleculares que atuam na superfície (25). Assim, no caso da água a energia livre superficial poderia ser escrita de acordo com a seguinte equação:

$$\gamma_{LV} = \gamma_L^p + \gamma_L^d \quad (\text{Eq. 1.9})$$

Onde, os índices p e d referem-se às componentes de força devido à polaridade superficial e às forças de dispersão respectivamente.

Na teoria desenvolvida por Fowkes, a energia livre interfacial em um sistema sólido-líquido é definida pela seguinte equação.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2 \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} \quad (\text{Eq. 1.10})$$

Quando somente as forças de dispersão atuam no sistema.

Assumindo que  $\pi_c \approx 0$ , o que se justifica em superfícies de baixa energia e da definição de  $\gamma_{SL}$  dada pela Equação 1.10 e da Equação de Young, que define o ângulo de contato de um líquido sobre uma superfície sólida, temos uma nova expressão para o ângulo de contato somente em função das contribuições das forças de dispersão de cada uma das fases, ou seja:

$$(1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_s^d} \cdot \left( \frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_{LV}} \right) \quad (\text{Eq. 1.11})$$

Dado que  $\gamma_L^d$  é conhecida para muitos líquidos orgânicos, é possível então com uma simples medida do ângulo de contato e pelo uso da Equação 1.11 calcular  $\gamma_L^d$  (onde somente atuam as forças de dispersão).

Para o caso mais geral onde ambos os tipos de forças, as de dispersão e as devido à polaridade superficial, estão atuando, a equação adequada para definir a energia livre interfacial é (25):

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \quad (\text{Eq. 1.12})$$

Onde  $\gamma_S^p$  é a componente da energia livre superficial do sólido devido à polaridade. Desta forma combinando a equação geral para  $\gamma_{SL}$  e da equação Young, temos que

$$(1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_s^d} \left( \frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_{LV}} \right) + 2 \sqrt{\gamma_s^p} \left( \frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\gamma_{LV}} \right) \quad (\text{Eq. 1.13})$$

Os valores de  $\gamma_L^p$  podem ser determinados dos valores de  $\gamma_{LV}$  e  $\gamma_L^d$  através da Equação 1.9.

Das medidas do ângulo de contato de dois líquidos diferentes, dos quais se conhecem os valores de  $\gamma_L^p$  e  $\gamma_L^d$ , sobre uma superfície sólida é obtido um sistema de duas equações e duas incógnitas  $\gamma_S^p$  e  $\gamma_S^d$ .

ou seja,

$$(1 + \cos \theta_1) = 2 \sqrt{\gamma_S^d} \left( \frac{\sqrt{\gamma_{L1}^d}}{\gamma_{LV1}} \right) + 2 \sqrt{\gamma_S^p} \left( \frac{\sqrt{\gamma_{L1}^p}}{\gamma_{LV1}} \right)$$

$$(1 + \cos \theta_2) = 2 \sqrt{\gamma_S^d} \left( \frac{\sqrt{\gamma_{L2}^d}}{\gamma_{LV2}} \right) + 2 \sqrt{\gamma_S^p} \left( \frac{\sqrt{\gamma_{L2}^p}}{\gamma_{LV2}} \right)$$

Onde os índices 1 e 2 referem-se a cada um dos líquidos utilizados.

Da solução deste sistema de equações as componentes da energia livre superficial do sólido, devido às forças de dispersão e à polaridade superficial podem ser estimadas e a sua somatória, por analogia com a Equação 1.9, estabelecer os valores da energia livre superficial do mesmo, definida pela seguinte expressão:

$$\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d \quad (\text{Eq. 1.14})$$

Este método, que é utilizado no presente trabalho para calcular a energia livre superficial dos sólidos poliméricos, é nomeado de Método de Owens e Wendt (40).

#### 1.9. TRATAMENTO SUPERFICIAL DE MATERIAIS POLIMÉRICOS COM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Considerando que os materiais poliméricos são em geral materiais de baixa energia superficial e que devido a esta propriedade apresentam problemas de aderência, existe um grande interesse no desenvolvimento de métodos que aumentem a adesividade destes materiais.

Neste trabalho e com o objetivo de estabelecer um novo método de tratamento superficial de materiais poliméricos, filmes de PET e de LDPE foram irradiados com luz ultravioleta, a fim de que estes materiais ofereçam melhores condições de moldabilidade e aumento da sua energia superficial, já que em trabalhos realizados anteriormente observou-se que filmes de poliéster aumentavam sua adesividade, devido à sua oxidação superficial, quando estes eram submetidos a pequenas doses deste tipo de radiação (19).

Para estabelecer um estudo sistemático da modificação superficial dos materiais poliméricos com radiação ultravioleta os seguintes parâmetros foram escolhidos para sua caracterização: o ângulo de contato, a força de adesão, o índice de carbonila normalizado obtido dos espectros de absorção no infravermelho e estimativas da energia livre superficial.

Todos estes parâmetros foram relacionados com o tempo de exposição sob a radiação ultravioleta, sendo que a maioria

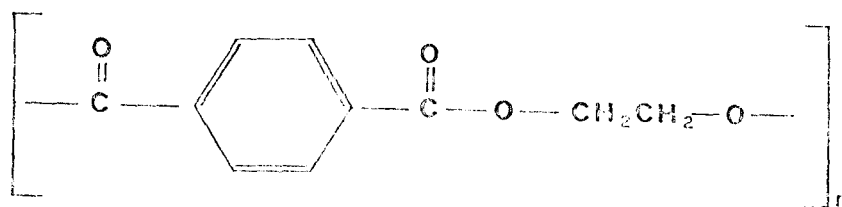
foram feitas na presença do oxigênio do ar, estudando-se também a influência do nitrogênio e o efeito de foto-iniciador no caso o Diacetil.

Para avaliar a permanência deste tratamento superficial, foi medido o ângulo de contato dos filmes tratados em função do tempo e em função da temperatura para determinar a influência desta no envelhecimento dos mesmos, fenômeno este de grande interesse teórico e prático.

#### 1.10. POLIÉSTER

O PET é obtido pela polimerização em condensação do dimetiltereftalato e o etileno glicol a altas temperaturas (37).

Sua unidade repetitiva é representada pela seguinte fórmula:



Abaixo estão listadas as propriedades físicas e químicas bem como as suas aplicações de acordo com o fornecedor.

TABELA 1.2 - Propriedades Físicas do PET(15).

PROPRIEDADE	NORMAS DE ENSAIO	VALOR	UNIDADE
Densidade Absoluta	ASTM-D1505-60 T	1,395	g/cm <sup>3</sup>
Índice de Refração	a 23 <sup>o</sup> C	1,64	nD
Absorção de Água	Após imersão pro- longada	0,05	% peso de água
Resistência à Rup- tura	ASTM 882	16,00	kg/mm <sup>2</sup>
Alongamento de Rup- tura	ASTM 882		
. sentido longitu- dinal		130	%
. sentido transver- sal		90	%
Resistência ao Im- pacto	ASTM D-1709-- 62 T	400	gr-cm/cm
Resistência ao Ras- gamento Provocado	ASTM D-1004 Elmendorf	16 a 20	gr-cm/cm
Resistência ao Es- touro	LHOMARGY	5	kg/cm <sup>2</sup>
Tensão de Tração para Alongamento de 5%	ASTM 882	450	kg/mm <sup>2</sup>

TABELA 1.3 - Propriedades Químicas do PET(15)

INÉRGIA a:	BOA	MÉDIA	FRACA
Ácidos - Clorídico	a 18%	a 35%	concentrado
Sulfúrico	a 60%		
Acético Glacial	x		
Nítrico		a 35%	fumegante
Bases - Amoníaco		a 12%	concentrado
Potássia Cáustica a 10%			x
Soda Cáustica a 10%			x
Solventes			
Acetato de etila	x		
Acetona	x		
Benzeno	x		
Cresóis			x
Dioxano	x		
Freon			x
Fenol			
Tetracloreto de carbono	x		
Tricloroetileno	x		
Xileno	x		
Diversos			
Óleos, graxas, Vernizes, dielétricos	x		
Mofo	x		

## APLICAÇÕES

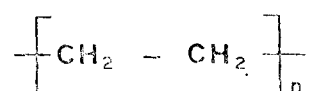
Muitas são as aplicações dos filmes de PET, entre elas cabe mencionar as seguintes:

Plastificação de documentos, etiquetas adesivas, Cartões janela e jaquetas para condicionamento de microfilmes, bases para montagem fotográfica, "hot-stamping", suportes carbonados, embalagens, suporte para fitas adesivas, desmoldagem, papéis de parede e outros.

### 1.11. POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

O primeiro polímero comercial do etileno foi o polietileno ramificado comumente designado como polietileno de baixa densidade. A síntese é feita pela polimerização em massa do etileno a altos valores de temperatura e pressão, na presença de traços de oxigênio(8).

Sua unidade repetitiva é representada pela seguinte fórmula.



## PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E APLICAÇÕES

O polietileno tem boa flexibilidade e tenacidade num intervalo amplo de temperatura. Sua densidade cai ligeiramente acima da temperatura ambiente e a resultante das mudanças causam dificuldades em alguns métodos de fabricação. O baixo ponto de fusão, ao redor de 115°C, limita a faixa de



temperatura onde apresenta boas propriedades mecânicas. Algumas destas propriedades são apresentadas na Tabela 1.4 a seguir de acordo com o fornecedor.

TABELA 1.4 - Propriedades Mecânicas do LDPE (14)

PROPRIEDADE	MÉTODO DE ENSAIO	VALOR	UNIDADE
Resistência ao Im- pacto	ASTM D - 1709	140	g/f -
Coef. de Fricção Di- nâmica	ASTM D - 1894	0,60	-
Resistência à Rasga- dura	ASTM D - 1922	DM - 25 DT - 55	kg/cm <sup>2</sup>
Tensão de Ruptura	ASTM D - 882	DM - 216 DT - 190	kg/cm <sup>2</sup>
Tensão à Deformação	ASTM D - 882	DT - 91	kg/cm <sup>2</sup>
Alongamento na Rup- tura	ASTM D - 882	DM - 310 DT - 550	%
Módulo de Elastici- dade secante 1%	ASTM D - 882	DM - 1750 DT - 2150	kg/cm <sup>2</sup>

DM: Direção da extrusão;  
DT: Direção transversal à extrusão.

Quimicamente o polietileno é muito inerte. Não se dissolve em nenhum solvente à temperatura ambiente, porém é ligeiramente inchado por líquidos tais como o benzeno e o tetracloreto de carbono que são solventes a temperaturas mais elevadas. Tem boa resistência aos ácidos e álcalis. O polietileno sofre alguma reticulação quando é aquecido a altas temperaturas.

Três quartos da produção de filmes de polietileno produzidos vão para as aplicações de embalagens, incluindo os sacos

plásticos e envolturas para produzir produtos têxteis e mercadorias em geral como alimentos perecíveis e congelados.

Entre outras aplicações dos filmes de polietileno, se incluem o revestimento e a sua ampla utilização na agricultura e construção.

#### 1.12. FOTO-INICIADOR - DIACETIL

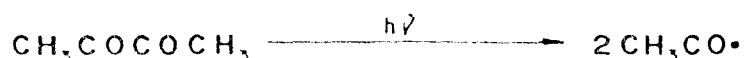
Como foi dito anteriormente (item 1.4), a radiação ultravioleta é uma forma de energia relativamente baixa que requer a ação especial de foto-iniciadores para se obter certas transformações químicas a taxas razoáveis. A luz ultravioleta decompõe o foto-iniciador para formar espécies quimicamente ativas que formam reticulação ou outras reações na cadeia principal do polímero.

No presente trabalho o foto-iniciador utilizado durante a modificação superficial dos materiais poliméricos foi o DIACETIL. É um líquido amarelo-esverdeado, solúvel em água e miscível no etanol em todas as proporções. Seu ponto de ebulição é 88°C, possuindo uma densidade de  $D_{15}^{15}$  0,9904. Sua fórmula é:  $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$  (24).

Nos métodos tradicionais de tratamento de superfícies dos materiais poliméricos admite-se que a oxidação superficial seja a causa do melhoramento das propriedades de adesão. A utilização do Diacetil é feita com o intuito de acelerar esse processo oxidativo, já que conforme o esquema das reações foto-oxidativas dos polímeros, o Diacetil constitui-se no agente específico que absorve os fótons resultando em reações que envolve a ruptura de cadeia e em uma série de reações secundá-

rias, algumas das quais envolvem o oxigênio.

A decomposição do Diacetil sob a ação da luz ultravioleta é dada pela seguinte reação.



Onde estes radicais são os cromóforos eletronicamente excitados e co-responsáveis pelas reações foto-oxidativas dos materiais poliméricos.

### 1.13. ADESIVO

Um parâmetro escolhido neste trabalho para caracterizar o tratamento superficial dos materiais poliméricos com luz ultravioleta foi a força de adesão. Como foi observado anteriormente (item 1.8) a molhabilidade de superfícies poliméricas por adesivos é necessária para o desenvolvimento de junções adesivas fortes.

Com esta finalidade, foi escolhido um adesivo de um componente à base de poliuretana, altamente concentrado, o LIOFOL BR 342 gentilmente fornecido pela Henkel S.A. Entre os dados característicos encontram-se os seguintes:

- Teor de sólidos : aprox. 70%
- Viscosidade : aprox. 2500 cp  
(Brookfield RVT, Sp  
2,10 rpm, 20°C)
- Ponto de Fulgor : -4°C
- Solvente : Acetato de Etila.

## PARTE 2: MATERIAIS E MÉTODOS

## 2.1. MATERIAIS

- Polietileno Tereftalato (PET) fornecido gentilmente pela Rhodia S.A.
- Polietileno de Baixa Densidade (LDPE) fornecido gentilmente pela Poliolefinas S.A.
- Diacetil comercializado pela Carlos Erba S.A.
- Glicerina comercializada pela Carlos Erba S.A.
- Adesivo LIOFOL BR 342, fornecido gentilmente pela Henkel S.A. Indústrias Químicas.
- Água destilada.

## 2.2. EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTAÇÃO

- Balança analítica Mettler, comercializada pela Microanal.
- Episcópio, marca Bausch & Lomb, tipo 413381 com zoom EF 7 h (177,8 mm).
- Máquina Universal de ensaios mecânicos Instron modelo 1122 adquirido diretamente da Instron.
- Espectrofotômetro de absorção de infravermelho Perkin Elmer, modelo 399, comercializado pela Perkin Elmer Indústria e Comércio Ltda.
- Unidade de Mini-cura, comercializada pela Gernotec - Indústria e Comércio de Aparelhos Ultravioleta Ltda.

A unidade de Mini-cura tem as seguintes especificações:

Lâmpadas	: 2 de mercúrio de 1,8 kw
Intensidade	: 200 w/pol (80w/cm)
Veloc. da Correia	: 0-20 m/min.
Alimentação	: 220 v/60 Hz.
Distância Lâmpada- Correia	: 8 cm

As figuras 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4 mostram alguns dos equipamentos utilizados na realização deste trabalho. Sua utilização será descrita a seguir.

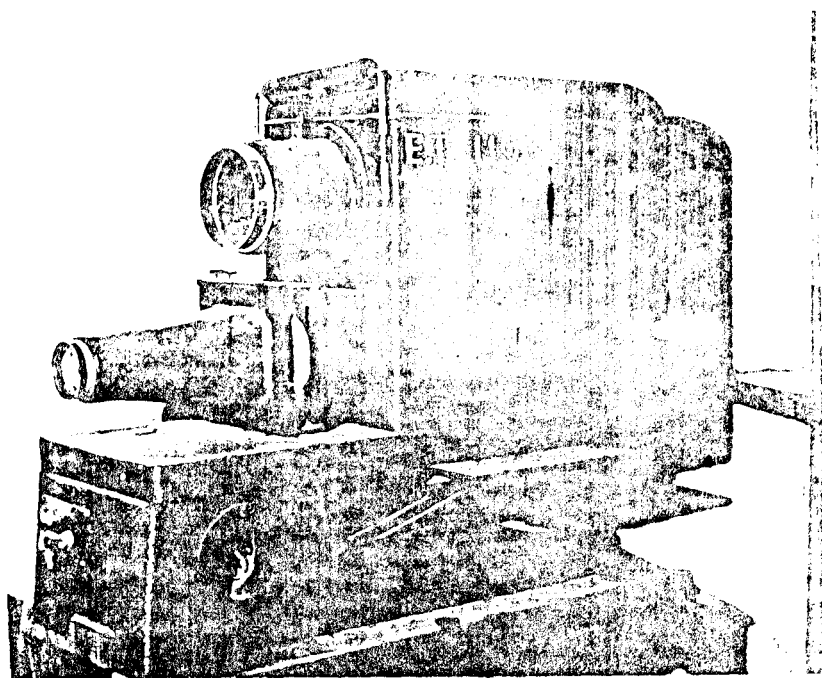


Figura 2.1 - Episcópio

Marca Bausch & Lomb

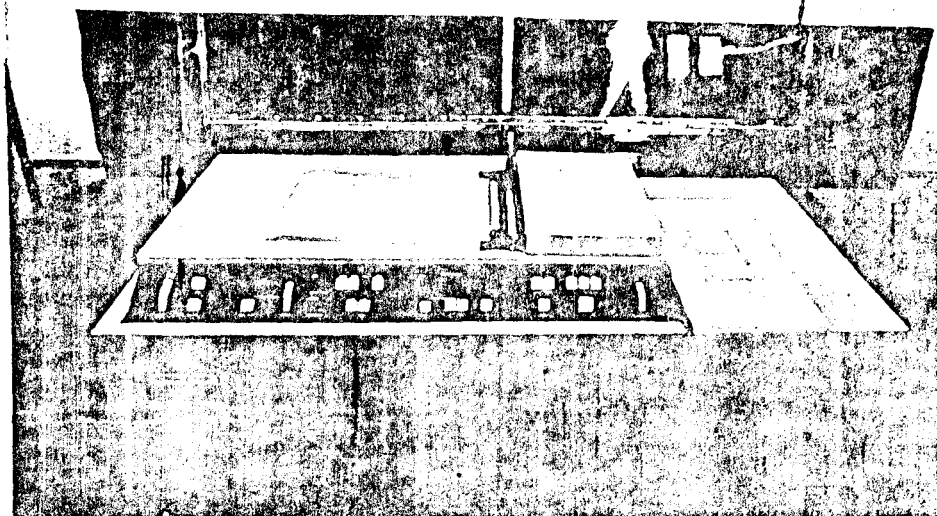


Figura 2.2 - Espectrofotômetro de Absorção de infravermelho Perkin Elmer modelo 399.

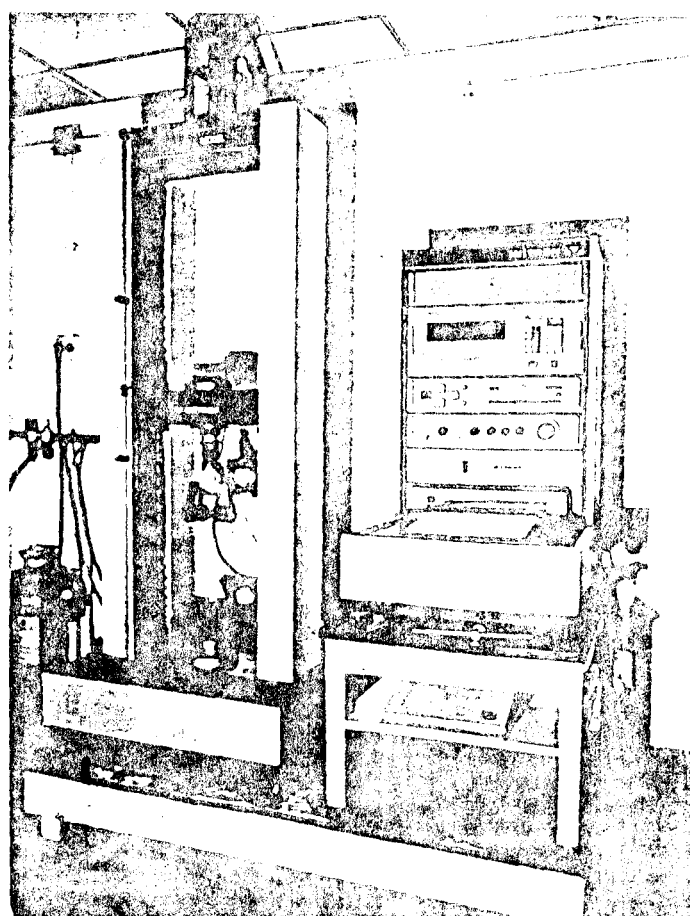


Figura 2.3 - Máquina Universal de ensaios mecânicos - Instron, modelo 1122.

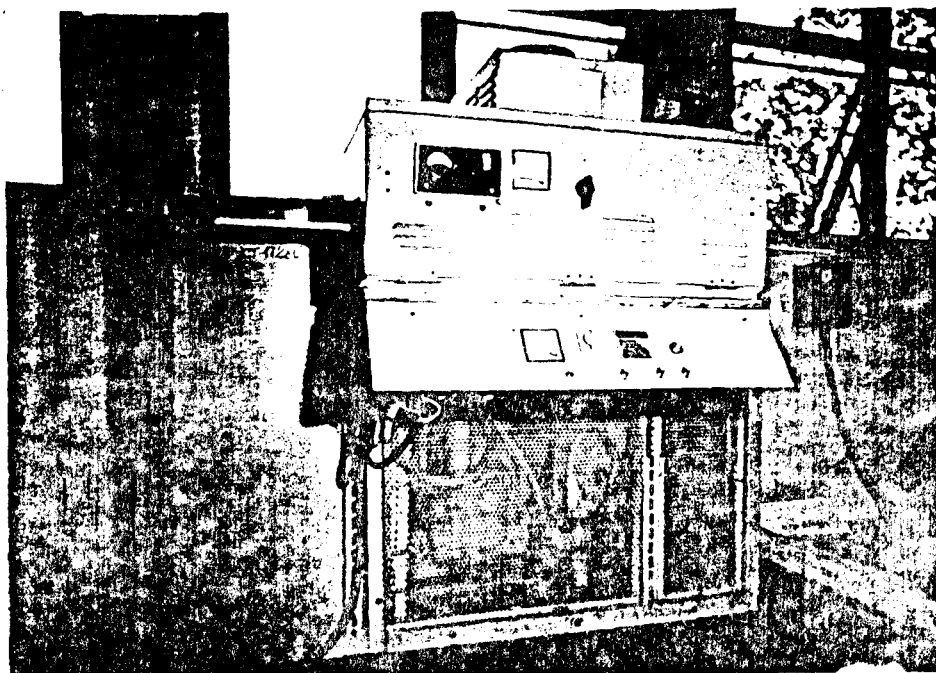


Figura 2.4 - Unidade de Mini-cura

(Germetec - Indústria e Comércio de  
aparelhos Ultravioleta Ltda.)

## 2.3. METODOLOGIA

### 2.3.1. Fonte de Radiação Ultravioleta

A radiação ultravioleta para a modificação superficial dos materiais poliméricos foi obtida através da unidade de mini-cura. Com a finalidade de se obter um tratamento mais homogêneo das superfícies, a radiação foi feita de maneira contínua, isto é, em lugar dos filmes ficarem estáticos sob a radiação, estes foram transportados pela correia da unidade através da zona de radiação.

Uma intensidade de 100% e uma velocidade de 2,5 m/min. foram as condições estabelecidas para o processo de radiação. Cabe dizer, no entanto, que o resfriamento das lâmpadas de



mercúrio foi feita com água corrente sem a utilização da unidade de refrigeração.

Para iniciar os processos de radiação, as lâmpadas são estabilizadas. Este processo de estabilização, segundo as recomendações do fabricante, é o seguinte:

- Ligar a unidade de mini-cura numa intensidade de 50% e deixá-la neste estágio por um período de 15 minutos.
- Mudar para uma intensidade de 100% e esperar por mais 15 minutos para iniciar a radiação sobre os filmes poliméricos.

Dado que a velocidade da correia transportadora da unidade de mini-cura estabelecida foi de 2,5 m/min., sendo esta a velocidade mínima estável, e que o comprimento da zona de radiação é de 0,25 metros, definimos que para cada passagem, através da zona de radiação, dos filmes poliméricos corresponde um tempo de 0,1 minutos de exposição sob a radiação ultravioleta, ou seja definimos que:

1 passagem = 0,1 min. de exposição sob a luz ultravioleta.

A maioria das irradiações foram feitas na presença de ar, contudo em alguns experimentos se utilizou nitrogênio na câmara de radiação.

A influência de foto-iniciadores no tratamento superficial por radiação ultravioleta foi estudada espalhando-se uma fina camada de Diacetil sobre os filmes, antes do processo de radiação.

Todas as amostras dos filmes foram irradiadas no mesmo

sentido a fim de não levar em conta a influência da orientação.

### 2.3.2. Medida do Ângulo de Contato

A técnica utilizada para a obtenção dos valores do ângulo de contato de uma gota de um líquido sobre cada uma das superfícies poliméricas em estudo foi a da projeção da interface líquido-superfície polimérica através de um episcópio.

A interface projetada forma um perfil da gota do líquido sobre o filme definindo o seu ângulo de contato. Este ângulo é desenhado e a sua medida é feita através de um transferidor.

As dimensões dos corpos de prova foram de 25 cm de comprimento por 1 cm de largura. Nos filmes de PET a espessura foi de 36  $\mu$  e para o LDPE foi de 220  $\mu$ . A espessura maior utilizada foi devido ao fato de que se o filme de polietileno é muito fino, há problemas de encolhimento, não oferecendo uma superfície totalmente lisa, necessária para a medida do ângulo de contato.

É preciso observar que a contaminação da superfície do sólido ou do líquido tende a alterar o valor do ângulo de contato. Por tal razão os filmes foram manipulados com pinças limpas e esterilizadas e os filmes foram irradiados fixos a um suporte de vidro esterilizado.

Os líquidos utilizados para as medidas do ângulo de contato foram:

- Água destilada;  $\gamma_{LV}^0 = 72,8$  dinas/cm.
- Glicerina ;  $\gamma_{LV}^0 = 63,4$  dinas/cm.

Para evitar a contaminação dos líquidos, a gota de água destilada sobre a superfície polimérica foi colocada com uma seringa esterilizada. A gota de glicerina foi colocada através de um conta-gotas esterilizado.

Segundo ADAM, N.K. (1) o ângulo de contato varia muito pouco com a temperatura. Estudos na variação da temperatura no ângulo de contato são limitados a confirmar que o controle rígido é desnecessário na obtenção das medidas do ângulo de contato. O mesmo autor não encontrou variações detectáveis para a água em vários hidrocarbonetos sólidos num intervalo de temperatura entre 20°C e 35°C. Sendo assim as medidas do ângulo de contato foram feitas à temperatura da sala do laboratório, 26°C.

Já que o ângulo de contato depende do líquido avançar sobre uma superfície seca, ou retroceder de uma superfície molhada, o ângulo de contato medido foi o de avanço sobre uma superfície seca.

As medidas do ângulo de contato foram feitas imediatamente após a radiação. Cada valor é uma média de 20 medidas.

Os valores do ângulo de contato foram lançados em gráficos que são apresentados no capítulo 3 deste trabalho (itens 3.1.1 e 3.2.1).

### 2.3.3. Medidas da Força de Adesão

Força de adesão é chamada a força necessária para separar ou despelejar os filmes poliméricos de uma junção adesiva formada por estes. Dado que na medida que a energia superficial é maior, maior será a força necessária para separá-los e

desta forma a força de adesão constitui-se num parâmetro útil para avaliar a modificação superficial provocada pela radiação ultravioleta.

A medida da força de adesão das junções adesivas formada pelos filmes poliméricos foi obtida observando a norma ASTM - D 903-49 ("Peeling Test").

Uma vez que os filmes de PET e LDPE foram tratados com radiações ultravioleta, cada uma das superfícies foi untada com o adesivo LIOFOL BR 342, o qual foi dissolvido em uma solução de Acetato de Etila na proporção em peso de 1:1 de acordo com as recomendações do fornecedor. Depois de formar as junções com filmes da mesma estrutura molecular, estas foram colocadas sob um determinado peso padrão e ficaram em acondicionamento na sala de laboratório por um período de 8 dias. Uma vez passado este período, a força de adesão foi medida no Instrom Universal.

A figura 2.5 apresenta em detalhes a junção adesiva presa pelas garras do Instrom para a realização do ensaio.

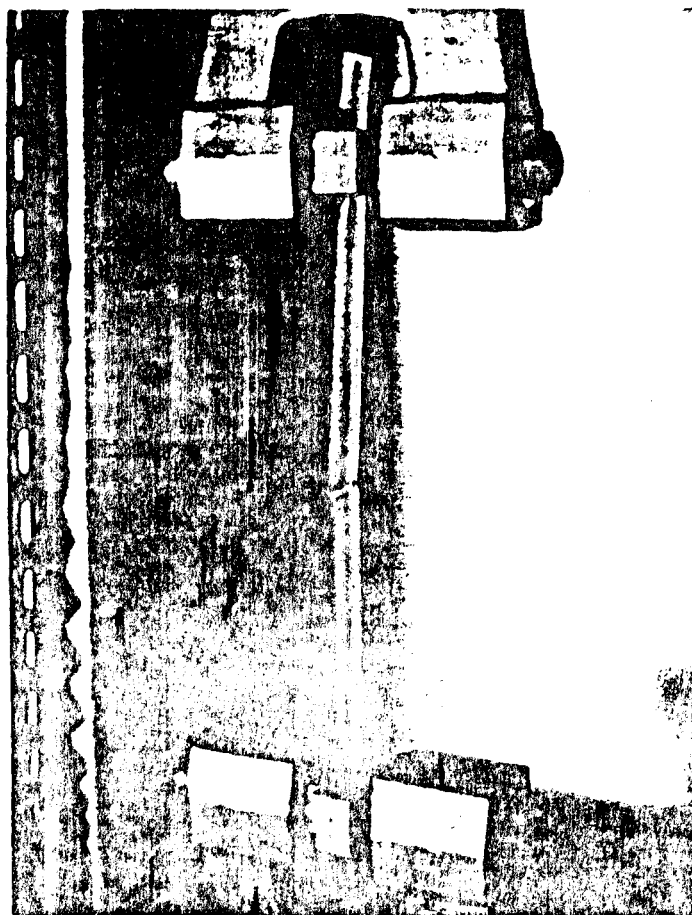


Figura 2.5 - Junção adesiva presa pelas garras do Instron Universal.

As condições de operação do Instron Universal foram as seguintes:

Temperatura	: 26°C
Velocidade das garras	: 100 mm/min.
Separação entre as garras	: 80 mm
Velocidade do papel de registro:	100 mm/min.
Fundo de escala	: 0,5 kgrf (LDPE) 1,0 kgrf (PET)
Ângulo de separação	: 180°

Cabe fazer a observação de que dado que os filmes de PET rasgavam devido ao aumento da força de adesão como consequência do tratamento. Após ter feito vários testes em função da espessura, para contornar este problema, foram escolhidos filmes de 50  $\mu$ . Para o LDPE, a espessura foi sempre de 220  $\mu$ .

As condições de fundo de escala e velocidade do papel de registro não interferem no ensaio e sim na facilidade de se obter as leituras.

Cada valor da força de adesão corresponde a uma média de 5 ensaios. Os valores da força de adesão foram graficados e apresentados no capítulo 3 deste trabalho (itens 3.1.3 e 3.2.2).

#### 2.3.4. Medidas do Índice de Carbonila

A espectroscopia de absorção no infravermelho por reflexão interna é uma técnica estabelecida para observar as mudanças químicas superficiais dos materiais poliméricos (7).

Já que assume-se existir uma oxidação superficial nos polímeros quando irradiados na presença de ar, o acompanhamento desta oxidação foi feito através do índice de carbonila normalizado (IC), definido como a relação entre as bandas de absorção a  $1675\text{ cm}^{-1}$  correspondente à região das carbonilas, região onde ocorrem as mais importantes mudanças espectrais dos materiais poliméricos sob a radiação, e a banda de absorção a  $1010\text{ cm}^{-1}$  correspondente à região dos anéis aromáticos, utilizada como referência; dado que os filmes são comerciais e não tem uma espessura totalmente homogênea.

Por esta técnica há possibilidades de que sejam utilizados vários ângulos de incidência do raio de infravermelho, sendo estes de 30, 45 e 60°. Considerando que o ângulo de 60° é o que tem uma menor penetração, este foi o escolhido para a obtenção dos espectros. O prisma de reflexão utilizado foi o KRS-5 (7, 45).

Os corpos de prova foram utilizados na forma de filmes e seus espectros foram obtidos logo após tratamento superficial, já que foi verificado que a modificação na superfície varia com o tempo.

As condições do espectrofotômetro foram as seguintes:

Tempo de leitura	: 4 min.
Programa de fendas	: posição normal
Variável registrada	: Transmittância
Faixa de análise	: 4000 - 400 cm <sup>-1</sup>
Referência	: ar

No capítulo 3 estão os valores do índice de carbonila normalizado lançados em forma de gráfico (item 3.1.4).

#### 2.3.5. Estimativa da Energia Superficial

A estimativa da energia superficial dos filmes de PET e LDPE tratados com luz ultravioleta foi obtida através do método de Owens e Wendt (40).

Água destilada e glicerina foram os dois líquidos utilizados e assim através das medidas do ângulo de contato, obtido com estes líquidos, chega-se aos valores dos componentes da energia superficial dos filmes poliméricos e cuja somatória

nos fornece a energia total de superfície dos mesmos..

As componentes da energia superficial da água destilada e glicerina estão apresentadas na tabela a seguir.

TABELA 2.1 - Componentes da Energia Superficial (dinas/cm)

LÍQUIDO	$\gamma_L^p$	$\gamma_L^d$	$\gamma_{LV}^o$
Água destilada	51,0	21,8	72,8
Glicerina	26,4	37,0	63,4

Cada valor do ângulo de contato utilizado neste método corresponde a uma média de 20 medidas.

Os valores da energia superficial dos filmes de PET e LDPE obtidos por este método estão lançados em gráficos e apresentados no capítulo 3 (item 3.1.2).

#### 2.3.6. Estimativa do Envelhecimento do Tratamento Superficial

É fato conhecido que certos tratamentos resultam em uma diminuição imediata do ângulo inicial com o tempo.

Uma maneira de verificar a permanência ou não do tratamento superficial por radiação ultravioleta nestes materiais poliméricos é através da medida do ângulo de contato em função do tempo após os filmes serem irradiados.

Desta forma, filmes de PET e LDPE tratados com 15 passagens de radiação foram envelhecidos numa estufa à temperatura



constante. Duas temperaturas foram escolhidas para o envelhecimento: 31 e 50°C. Após determinados períodos de tempo, sendo estes de 2, 4, 6 e 24 horas, os filmes tratados eram retirados da estufa e media-se o ângulo de contato sobre a superfície polimérica utilizando água destilada.

O índice de envelhecimento (I) foi o parâmetro escolhido para observar esta mudança de ângulo de contato com o tempo. Este parâmetro é definido como uma relação entre o ângulo de contato dos filmes poliméricos com 15 passagens de radiação num determinado tempo de envelhecimento e o ângulo de contato dos mesmos sem tratamento.

Dado que o PET tem uma temperatura de transição vítrea ( $T_g = 65$  a  $81^\circ\text{C}$ ) maior que as temperaturas de envelhecimento, a variação do ângulo de contato com o tempo também foi obtida a uma temperatura de  $105^\circ\text{C}$ .

Cada valor do ângulo de contato obtido é uma média de 10 medidas. Os resultados foram graficados e apresentados no capítulo 3 deste trabalho (item 3.3).

### PARTE 3: RESULTADOS

### 3.1. INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS

#### 3.1.1. Ângulo de Contato - Trabalho de Adesão

O ângulo de contato, medido de acordo com o item 2.3.2, nos fornece uma idéia do parâmetro de molhabilidade da superfície dos polímeros. Portanto o ângulo de contato torna-se vital, já que define um critério para o uso industrial de materiais, principalmente daqueles que apresentam baixa energia superficial como é o caso dos materiais poliméricos.

Desta forma, o ângulo de contato dos filmes de PET e LDPE foi medido, utilizando água destilada como líquido, e plotado em função do tempo de exposição sob a radiação ultravioleta.

Os gráficos apresentados nas figuras 3.1 e 3.2 representam este comportamento, sendo que, cada ponto experimental corresponde a uma média de 20 valores. Os gráficos mencionados neste capítulo estão localizados no final do mesmo, entre as páginas 61 a 80.

Outro parâmetro que relaciona as propriedades superficiais dos materiais poliméricos é o trabalho reversível de adesão, avaliado segundo a equação de Young-Dupré, anteriormente definido no item 1.7.1.

Os gráficos das figuras 3.3 e 3.4 apresentam o comportamento deste parâmetro com respeito ao tempo de exposição dos filmes de PET e LDPE sob a radiação.

Dos gráficos apresentados nas figuras 3.1 e 3.2 pode-se observar que a superfície do PET apresenta valores do ângulo de contato menores que os apresentados pela superfície do

LDPE o que implica em melhores condições de molhabilidade e espalhamento.

Já que o trabalho reversível de adesão é inversamente proporcional ao ângulo de contato, as melhores condições de adesividade são obviamente apresentadas pela superfície do PET.

Pelos gráficos apresentados nas figuras 3.1 a 3.4 pode-se observar também que o ângulo de contato dos filmes de PET e LDPE decresce na medida que aumenta o tempo de exposição sob a radiação ultravioleta e conseqüentemente melhorando as condições de adesividade das suas superfícies.

### 3.1.2. Energia Livre Superficial

Outro parâmetro muito importante que também pode ser observado através das medidas do ângulo de contato é a energia livre superficial. Esta energia, definida anteriormente no item 1.8, é a somatória das contribuições de energia devido às diferentes forças intermoleculares atuando na interface.

Nos filmes de PET e LDPE a energia livre superficial foi calculada através do método de Owens e Wendt(40).

Os gráficos apresentados nas figuras 3.5 e 3.6 representam uma síntese da energia livre superficial e as suas compontes devido às forças de dispersão e à polaridade superficial nos filmes de PET e LDPE respectivamente em relação ao tempo de exposição sob a radiação ultravioleta. Os pontos experimentais de cada curva representam uma média de 20 valores obtidos.

Observa-se nitidamente que enquanto a componente da

energia livre superficial devido às forças de dispersão diminui em relação ao tempo de exposição sob a radiação ultravioleta, a componente da energia livre superficial devido à polaridade superficial aumenta tendo como resultante um aumento na energia livre da superfície dos filmes.

Os gráficos apresentados nas figuras 3.7 e 3.8 apresentam uma síntese do comportamento da energia livre superficial e suas componentes devido às forças de dispersão e à polaridade superficial dos filmes de PET e LDPE tratados com luz ultravioleta em relação ao ângulo de contato.

Observa-se que na medida que aumenta o ângulo de contato, diminui a componente de energia livre superficial devido à polaridade superficial tendo como resultante um decréscimo da energia livre superficial dos filmes poliméricos.

### 3.1.3. Força de Adesão

Outra propriedade estudada no tratamento superficial dos filmes de PET e LDPE com luz ultravioleta foi a força de adesão que foi calculada de acordo com o item 2.3.3.

Os gráficos apresentados nas figuras 3.9 e 3.10 apresentam o comportamento da força de adesão das junções adesivas formadas com filmes de PET e LDPE tratados com luz ultravioleta em relação ao tempo de exposição sob a radiação. Cada ponto experimental representa uma média de 5 ensaios.

Observa-se dos gráficos que a força de adesão aumenta na medida que aumenta o tempo de exposição dos filmes sob a radiação, como uma consequência do aumento da energia superficial dos mesmos já apresentado no item 3.1.2, manifestando-

se num melhoramento das condições de adesividades devido ao maior conteúdo energético nas suas superfícies.

Os gráficos das figuras 3.11 e 3.12 apresentam o comportamento da força de adesão das junções adesivas formadas com filmes de PET e LDPE tratados com luz ultravioleta em relação ao ângulo de contato.

Observa-se que na medida que aumenta o ângulo de contato da superfície dos filmes, a força de adesão diminui dado que ângulos de contato menores implicam em maior conteúdo energético que se reflete em melhores condições de adesividade.

#### 3.1.4. Índice de Carbonila

As mudanças químicas superficiais causadas pela radiação ultravioleta e das quais dependem os efeitos físicos nas superfícies tratadas foram caracterizadas através do índice de carbonila normalizado anteriormente definido no item 2.3.4 já que assume-se existir uma oxidação superficial dos mesmos quando irradiados na presença de ar.

O gráfico da figura 3.13 apresenta o comportamento do índice de carbonila normalizado dos filmes de PET em relação ao tempo de exposição sob a radiação ultravioleta. Observa-se que o índice de carbonila normalizado aumenta na medida que aumenta o tempo de exposição sob a radiação.

O gráfico da figura 3.14 apresenta o comportamento do índice de carbonila normalizado dos filmes de PET em relação ao ângulo de contato. Observa-se da figura que, na medida que aumenta o ângulo de contato o índice de carbonila diminui. Sendo o ângulo de contato uma medida indireta da energia livre

superficial este diminui na medida que a energia livre superficial aumenta (item 3.1.2) e neste caso há maior energia superficial quanto mais oxidada estiver a superfície, como um dos efeitos da radiação ultravioleta.

### 3.2. INFLUÊNCIA DO DIACETIL E DE UMA ATMOSFERA NITROGENADA NO TRATAMENTO SUPERFICIAL COM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Os trabalhos referentes à modificação de materiais poliméricos citados anteriormente admitem que a modificação superficial é devido a uma oxidação na superfície dos mesmos e para que esta oxidação ocorra a presença de oxigênio torna-se necessária.

Por outro lado CHU, H. et alii (19) observaram que o uso de foto-iniciadores no tratamento superficial com radiação ultravioleta a força de adesão aumentava a um tempo menor de exposição sob a radiação.

A influência do Diacetil e de um ambiente nitrogenado no tratamento superficial dos filmes de PET e LDPE com radiação ultravioleta foi caracterizado através das medidas do ângulo de contato e da força de adesão das junções adesivas obtidas dos mesmos.

#### 3.2.1. Ângulo de Contato

Os gráficos apresentados na figura 3.15 são uma síntese do comportamento do ângulo de contato da superfície dos filmes de PET quando irradiados com luz ultravioleta na presen

ça do Diacetil em ar ou em nitrogênio. Observa-se dos gráficos que mesmo quando o tempo de exposição dos filmes sob a radiação ultravioleta na presença do Diacetil é pequeno, o ângulo de contato diminui acentuadamente. O efeito contrário é observado quando são irradiados em nitrogênio, já que existe uma inibição na modificação do ângulo de contato, quando o nitrogênio é utilizado. Cada ponto experimental é uma média de 20 valores obtidos. A não ser que especificamente mencionado os ângulos de contato foram medidos com água destilada.

Os gráficos apresentados na figura 3.16 apresentam o comportamento do ângulo de contato dos filmes de LDPE quando são irradiados com luz ultravioleta na presença do Diacetil ou do ar. Efeitos similares aos apresentados pelos filmes de PET são observados já que mesmo com pequenos tempos de exposição sob a radiação ultravioleta existe uma maior modificação do ângulo de contato quando comparada àquela feita sem o foto-iniciador. Cada ponto experimental é uma média de 20 valores obtidos.

Dado que nos filmes de LDPE a modificação do ângulo de contato foi pequena, os efeitos do nitrogênio não foram estudados.

### 3.2.2. Força de Adesão

Outro parâmetro para caracterizar a influência do Diacetil no tratamento superficial com radiação ultravioleta dos filmes de PET e LDPE foi a força de adesão das junções adesivas formadas por estes.

A força de adesão destas junções era maior quando maior



era o conteúdo energético nas suas superfícies. Na presença do Diacetil em menos tempo de exposição sob a radiação ultravioleta o ângulo de contato, como medida indireta da energia superficial, era mais modificado (item 3.2.1) e o seu conteúdo energético superficial manifesta-se numa maior força de adesão.

Os gráficos apresentados nas figuras 3.17 e 3.18 apresentam a influência do Diacetil na força de adesão das junções adesivas formadas pelos filmes tratados com luz ultravioleta na presença deste foto-iniciador. Observa-se que a força de adesão, para um determinado tempo, é muito maior quando os filmes são irradiados na presença do Diacetil. Cada ponto experimental representa uma média de 5 valores obtidos.

### 3.3. ENVELHECIMENTO DO TRATAMENTO SUPERFICIAL COM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

O envelhecimento do tratamento superficial com radiação ultravioleta dos filmes de PET e LDPE foi caracterizado através das medidas do ângulo de contato em função do tempo após o tratamento a certa temperatura, de acordo com o item 2.3.6. Os gráficos das figuras 3.19 e 3.20 apresentam este comportamento.

Observa-se dos gráficos que na medida que aumenta o tempo, o ângulo de contato dos filmes tratados aumenta e em consequência os efeitos do tratamento superficial com radiação ultravioleta diminuem.

Nos filmes de PET, na medida que aumenta a temperatura, maior é o aumento do ângulo de contato nas suas superfícies, no entanto, nos filmes de LDPE quando aumentou a temperatura, o

aumento do ângulo de contato não foi de forma gradativa mas, apresentou um caráter oscilatório, não investigado neste trabalho.

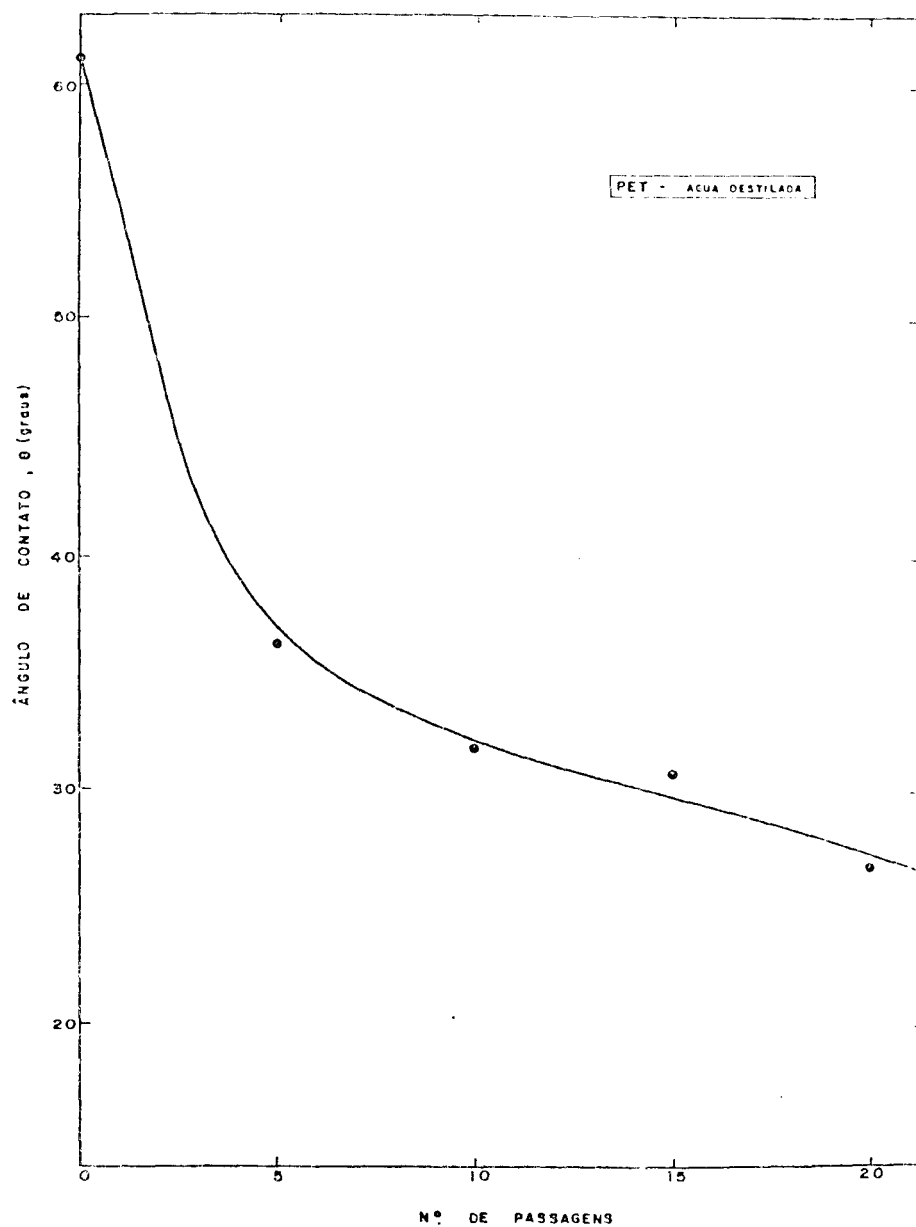


Figura 3.1 - ângulo de contato dos filmes de PET em função do número de passagens.

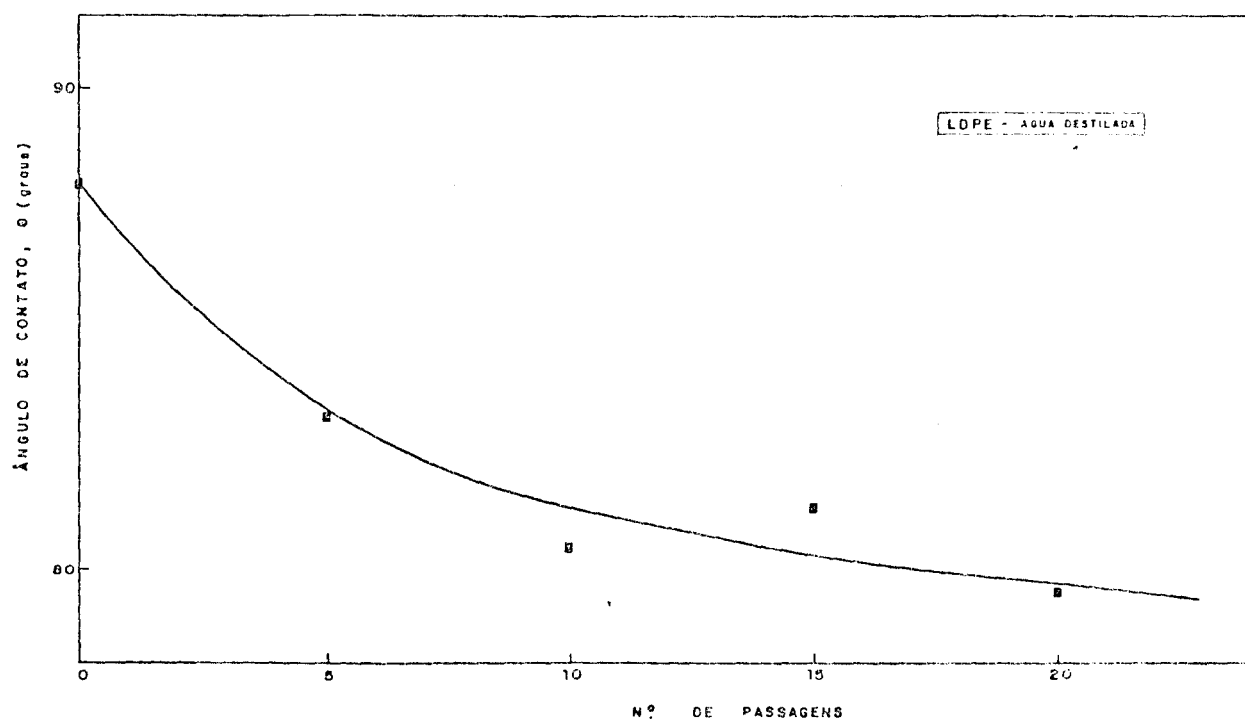


Figura 3.2 - Ângulo de contato dos filmes de LDPE em função do número de passagens.

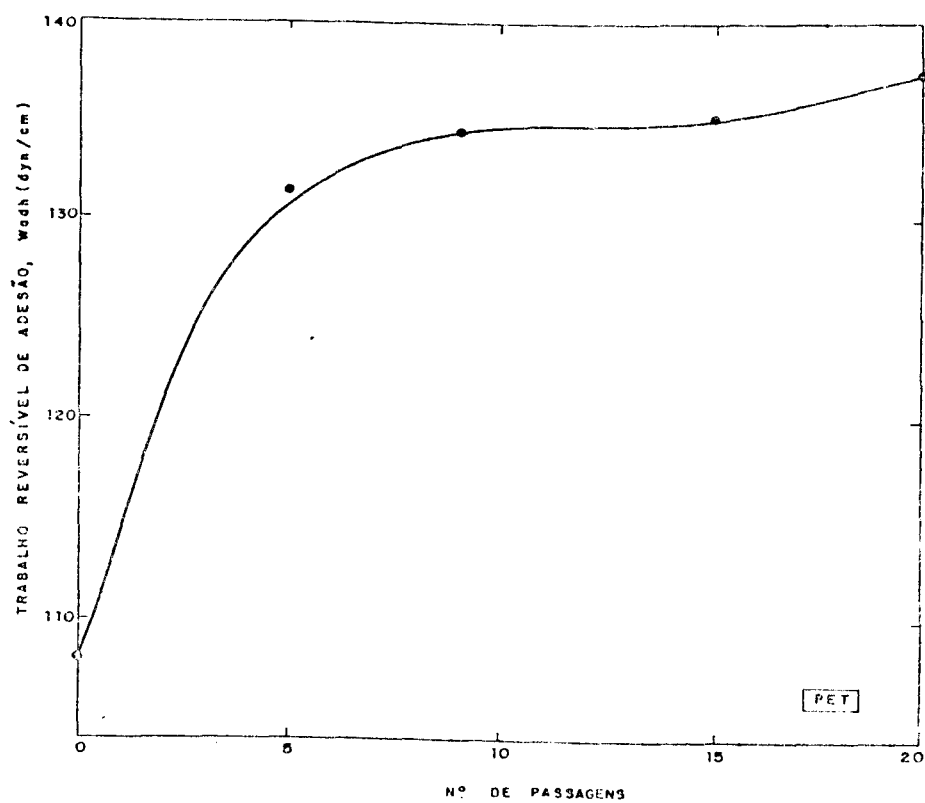


Figura 3.3 - Trabalho reversível de adesão dos filmes de PET em função do número de passagens.

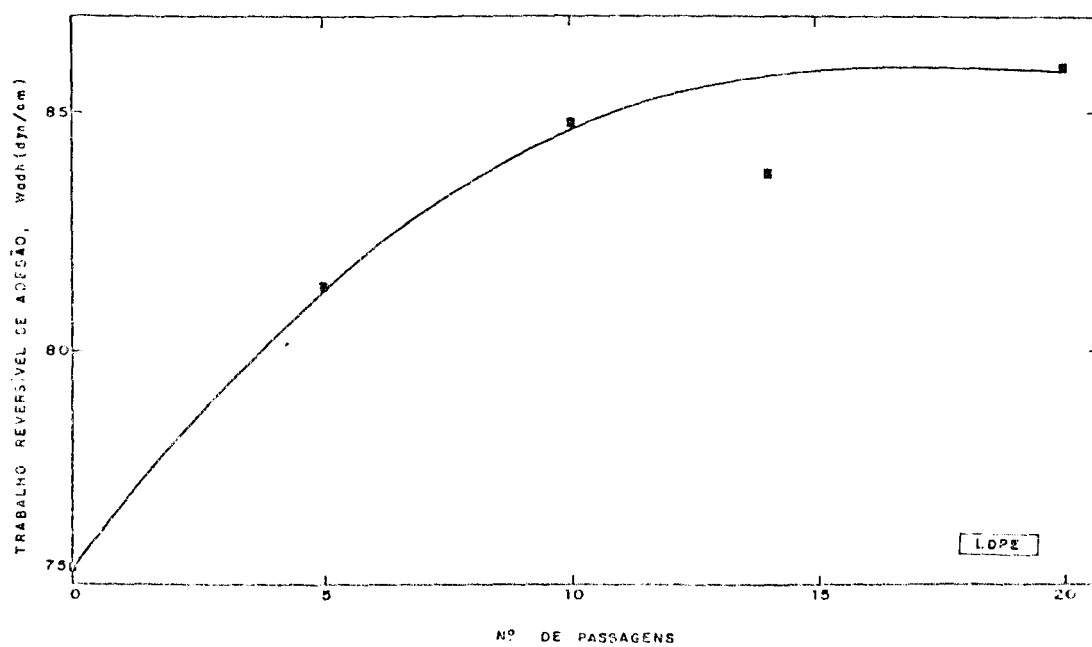


Figura 3.4 - Trabalho reversível de adesão dos filmes de LDPE em função do número de passagens.

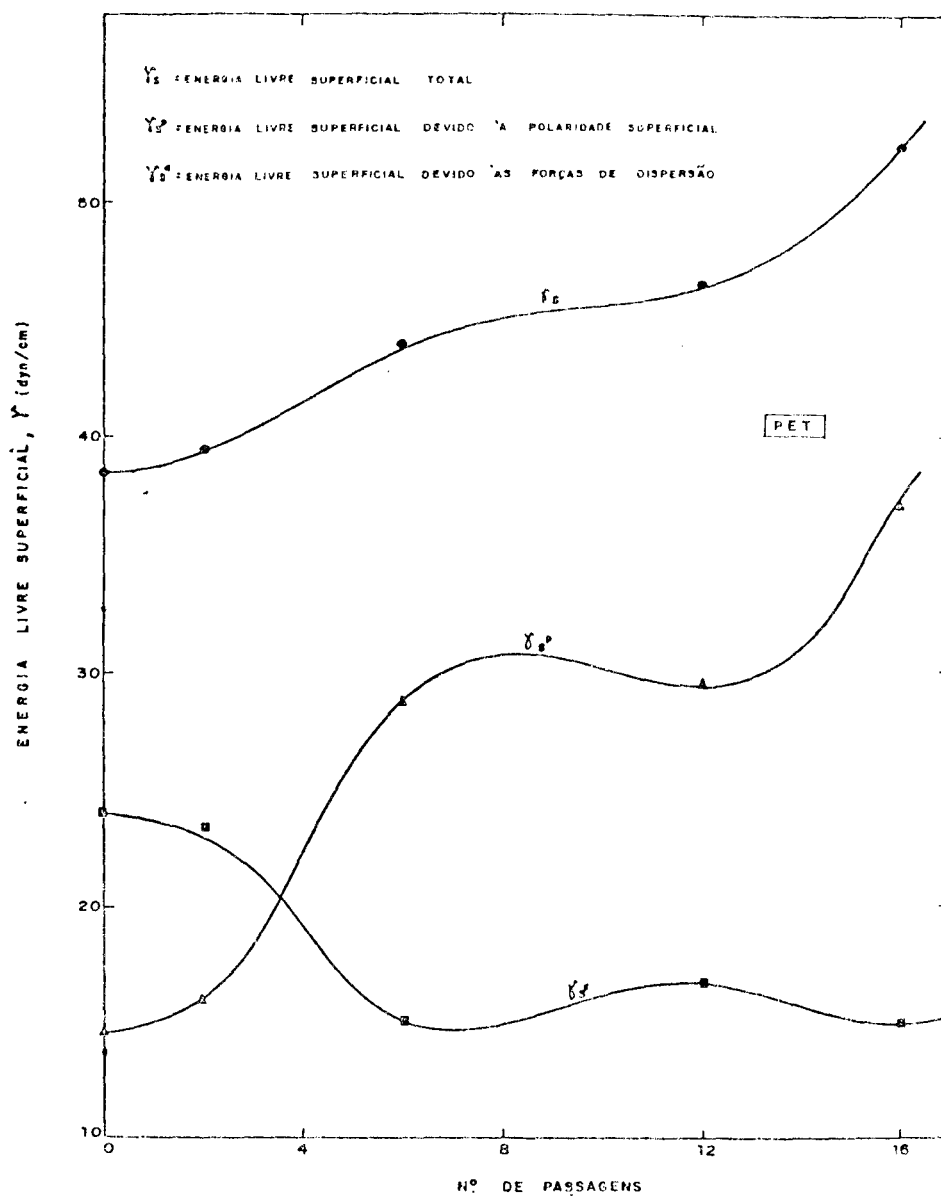


Figura 3.5 - Energia livre superficial dos filmes de PET em função do número de passagens.

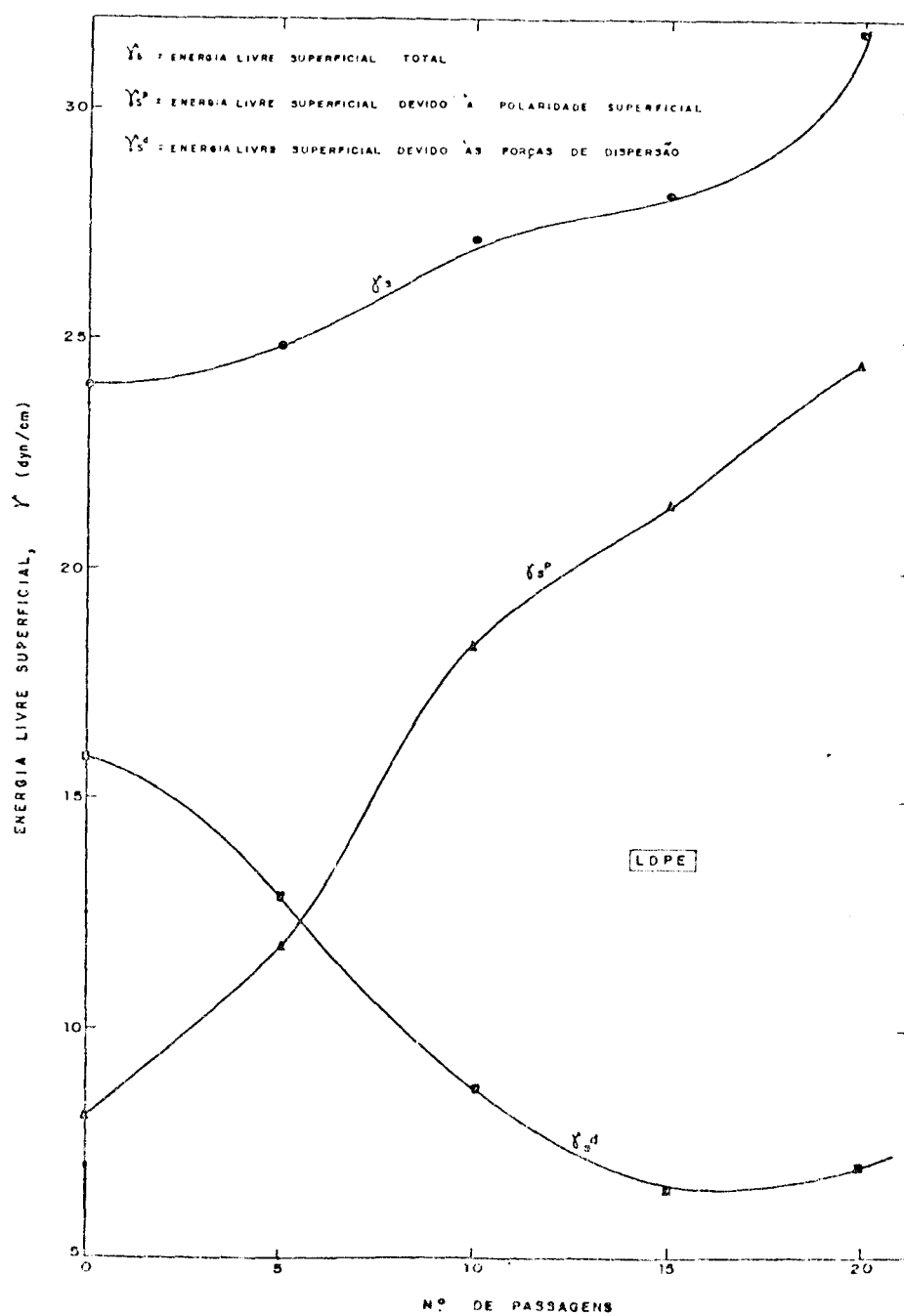


Figura 3.6 - Energia livre superficial dos filmes de LDPE em função do número de passagens.

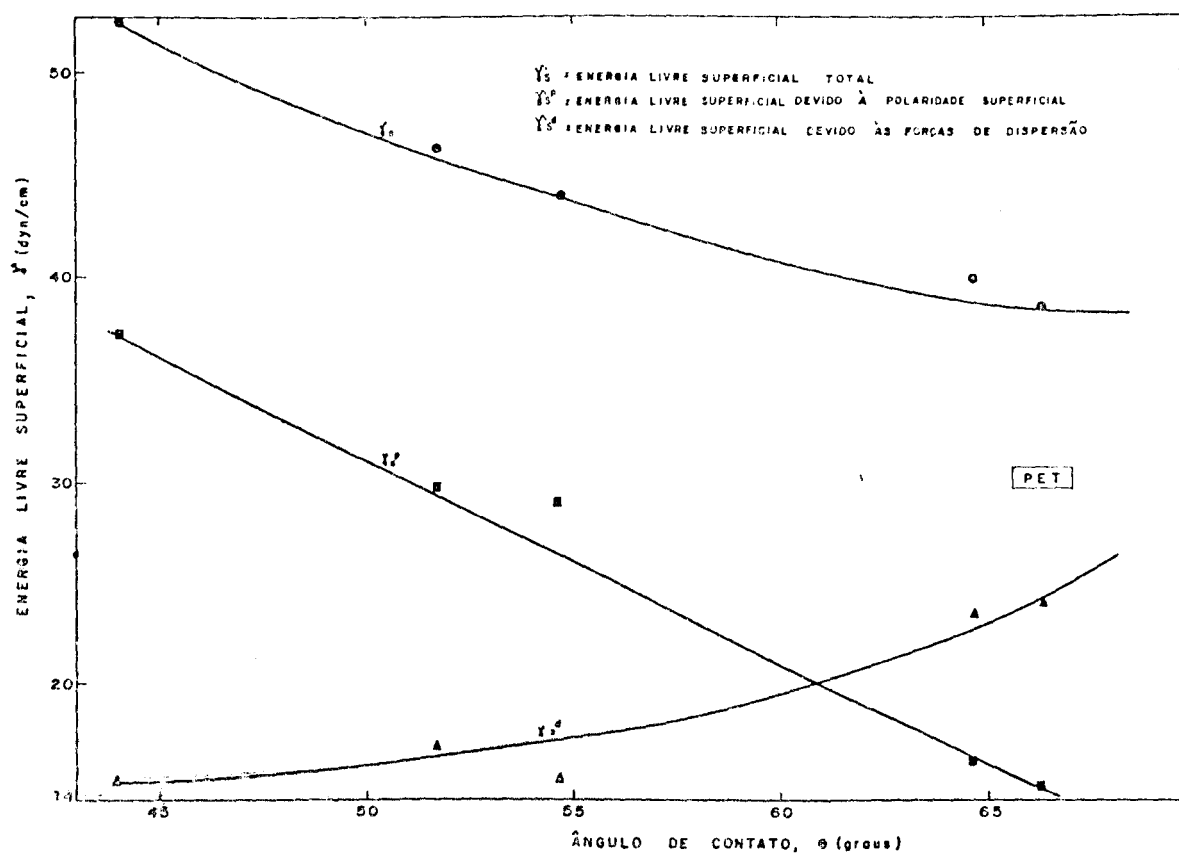


Figura 3.7 - Energia livre superficial dos filmes de PET em função do ângulo de contato.



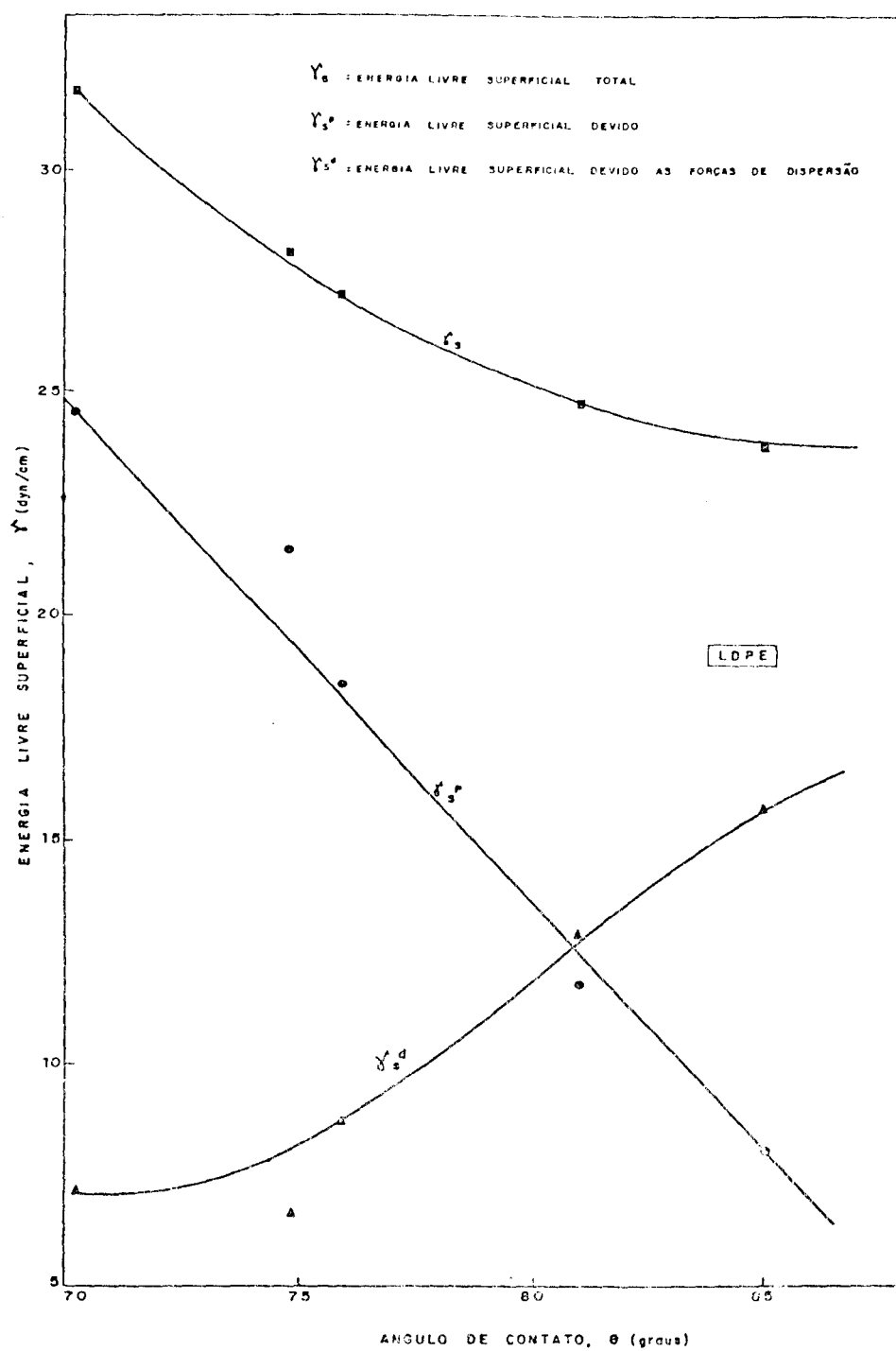


Figura 3.8 - Energia livre superficial dos filmes de LDPE em função do ângulo de contato.

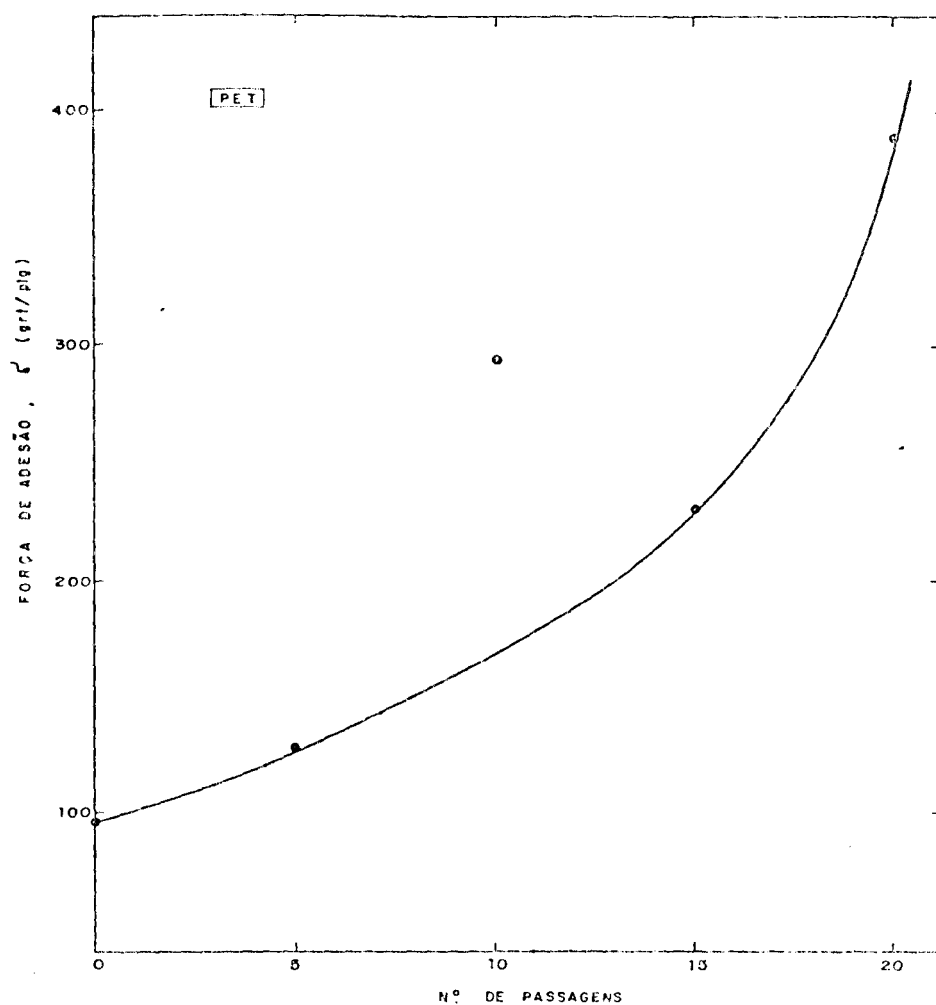


Figura 3.9 - Força de adesão das junções adesivas de filmes de PET em função do número de passagens.

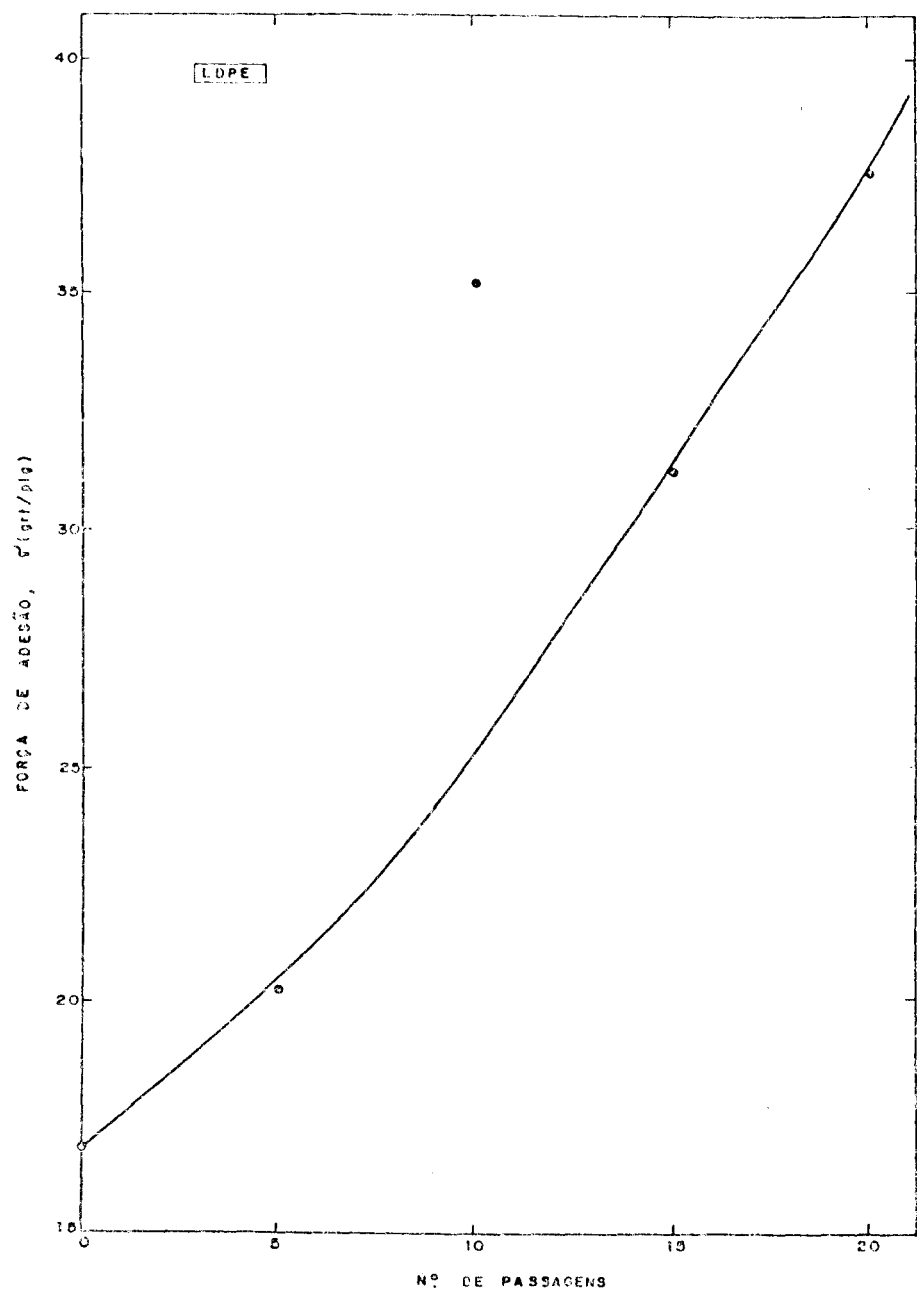


Figura 3.10 - Força de adesão das junções adesivas de filmes de LDPE em função do número de passagens.

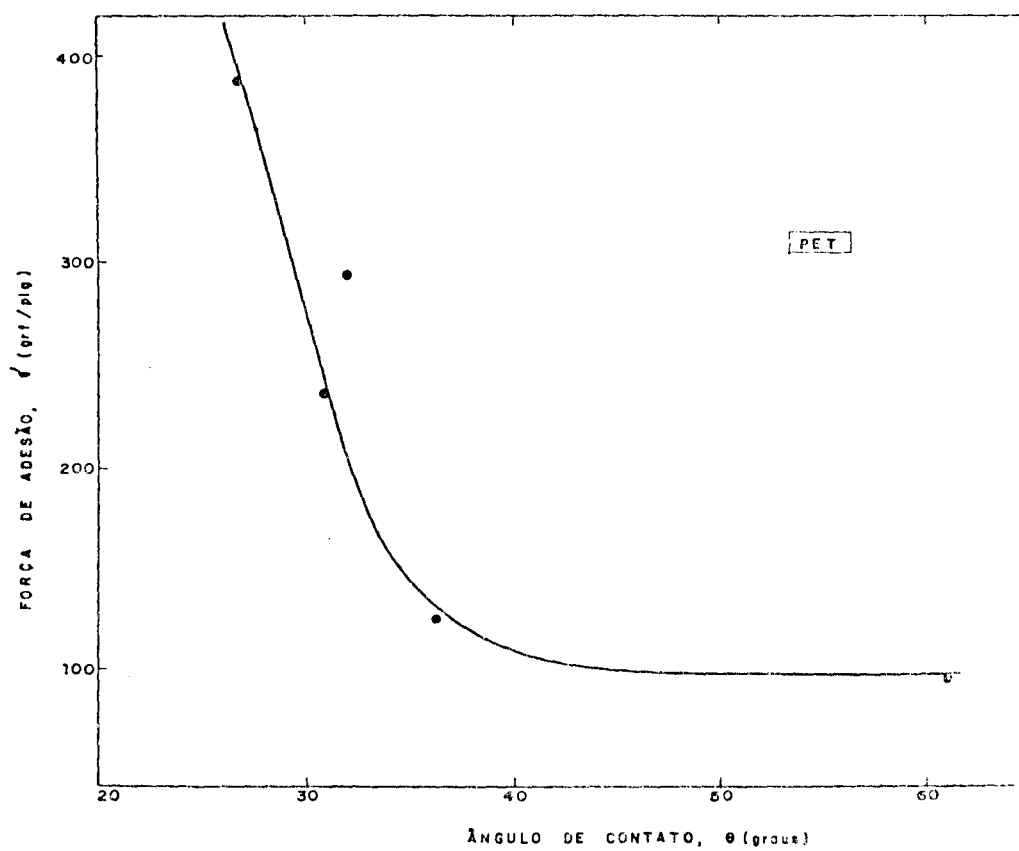


Figura 3.11 - Força de adesão das junções adesivas de filmes de PET em função do ângulo de contato.

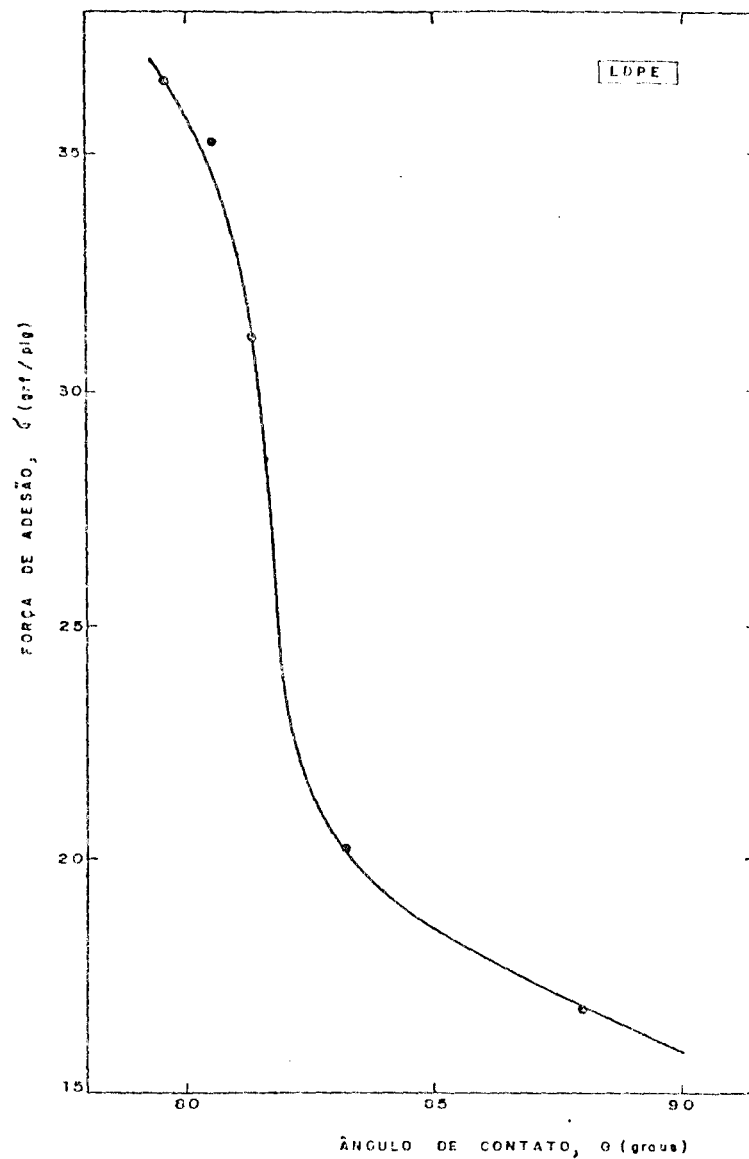


Figura 3.12 - Força de adesão das junções adesivas de filmes de LDPE em função do ângulo de contato.

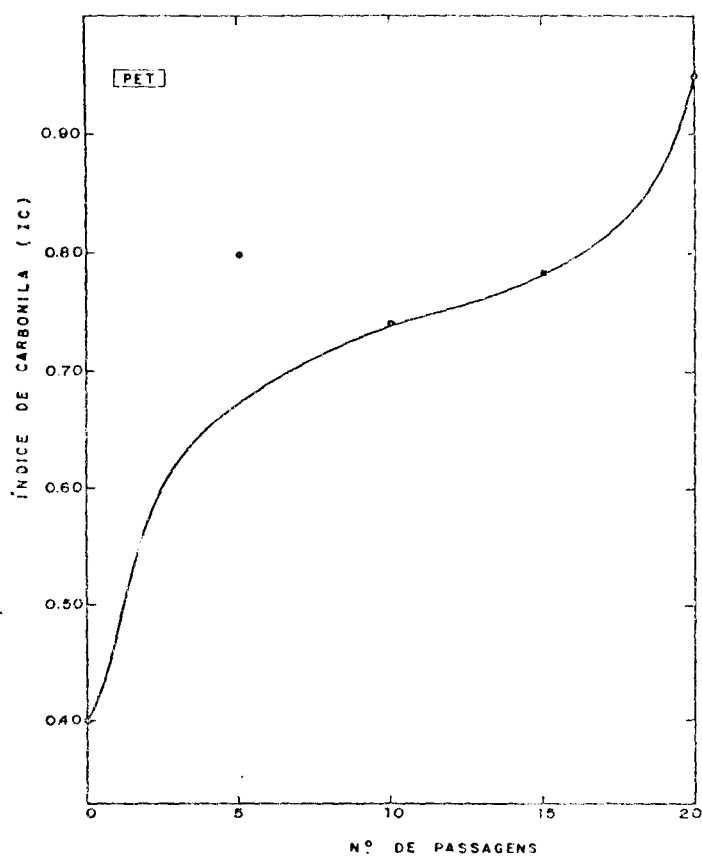


Figura 3.13 - Índice de carbonila normalizado dos filmes de PET em função do número de passagens.

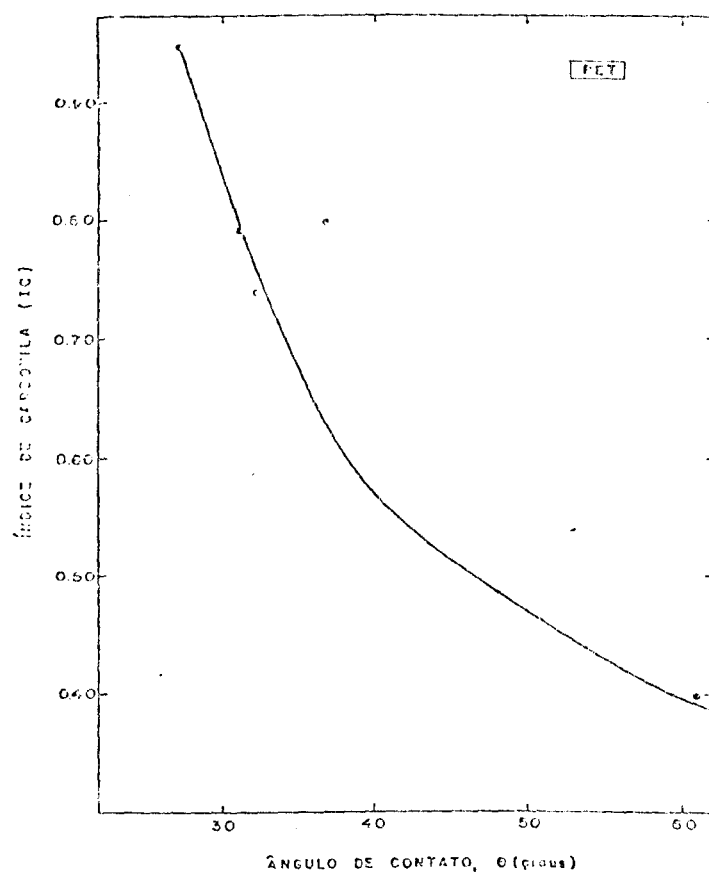


Figura 3.14 - Índice de carbonila normalizado dos filmes de PET em função do ângulo de contato.

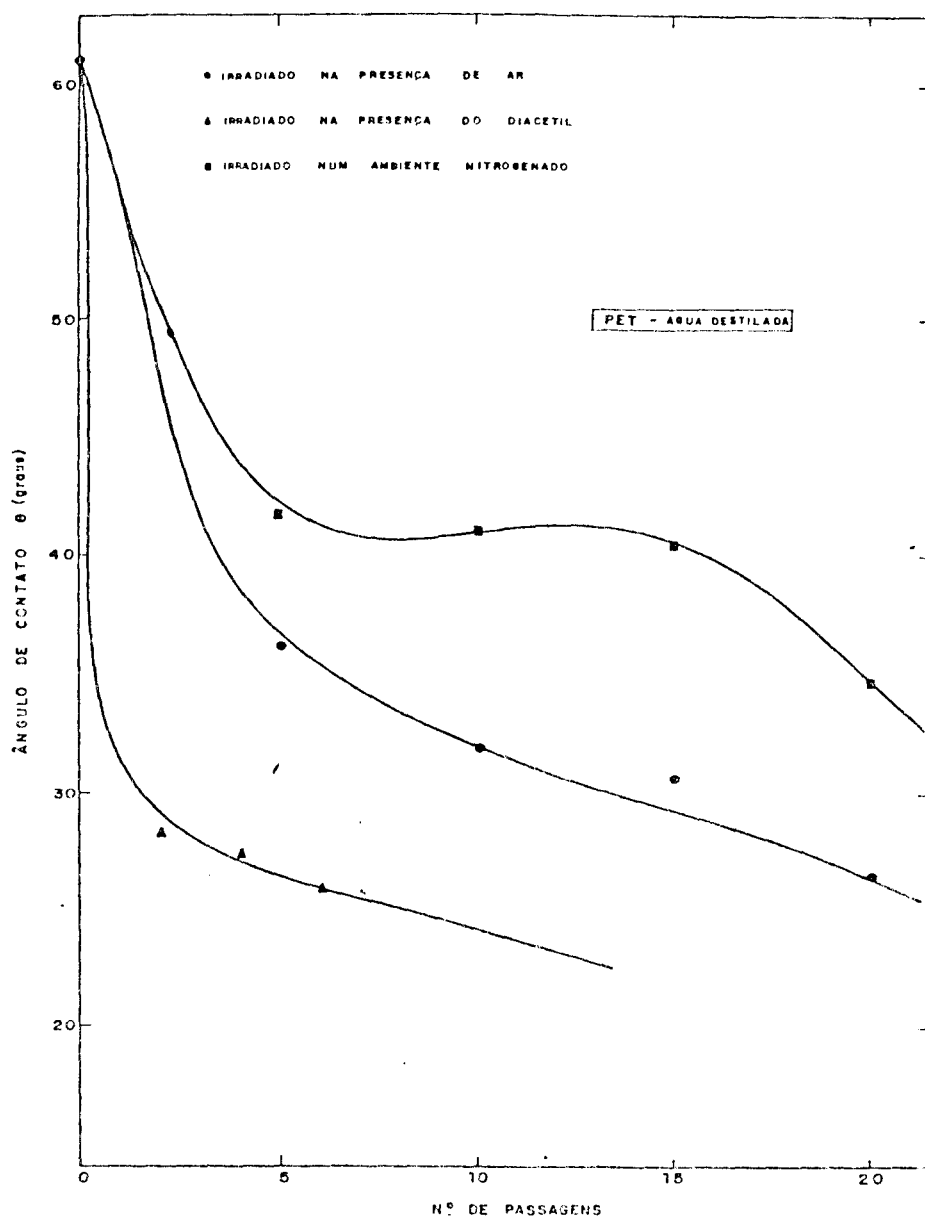


Figura 3.15 - Ângulo de contato dos filmes de PET em função do número de passagens quando irradiados na presença de Nitrogênio, de ar e do Diacetil.



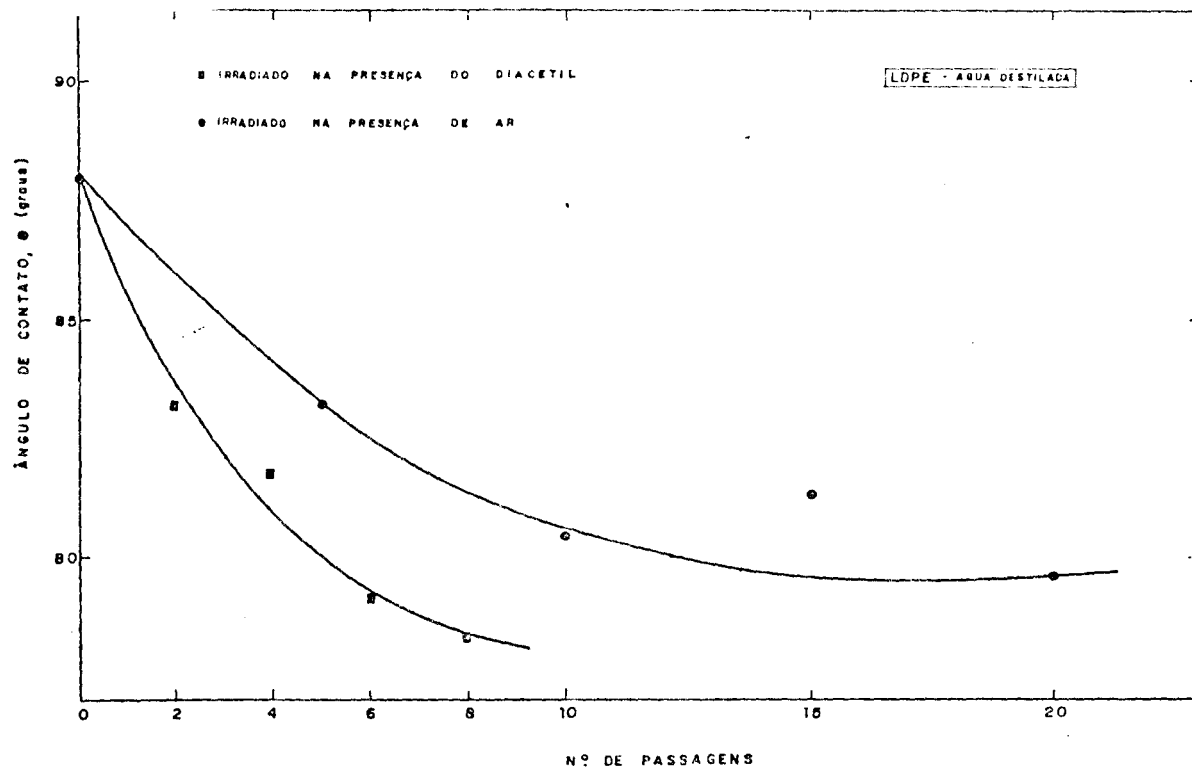


Figura 3.16 - Ângulo de contato dos filmes de LDPE em função do número de passagens quando irradiados na presença do ar e do Diacetil.

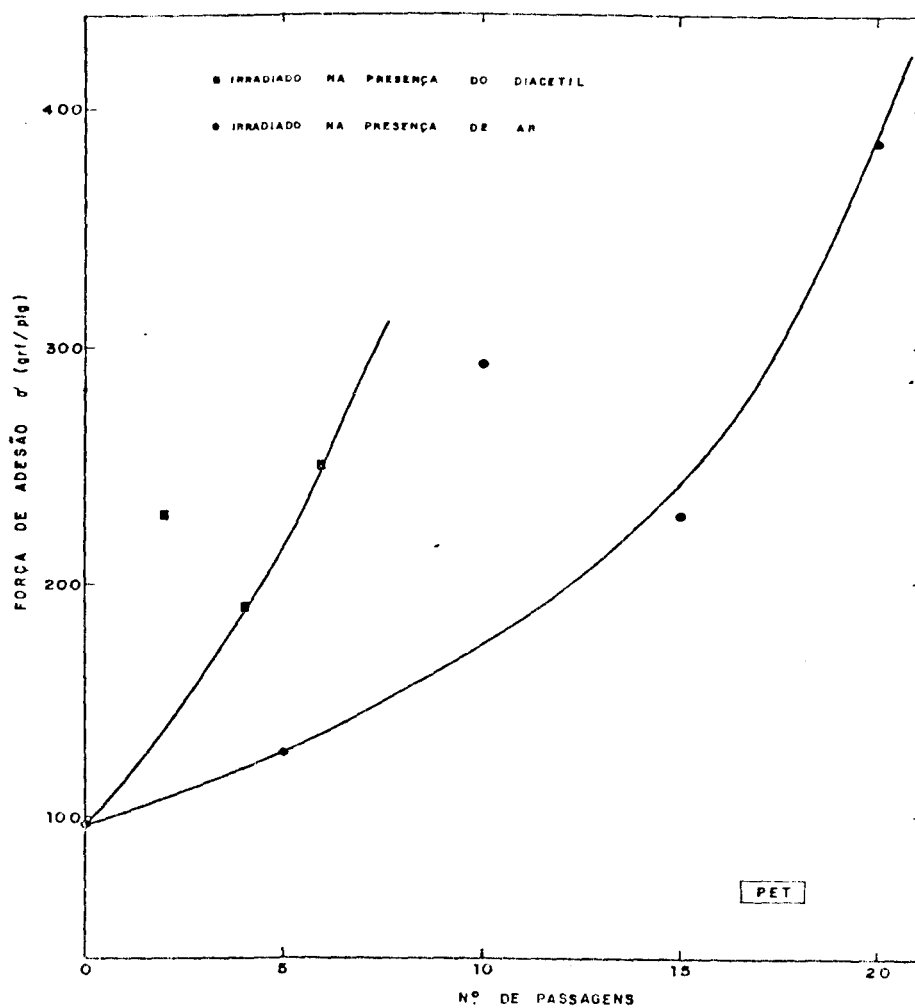


Figura 3.17 - Força de adesão das junções adesivas de filmes de PET quando irradiados na presença do ar e do Diacetil.

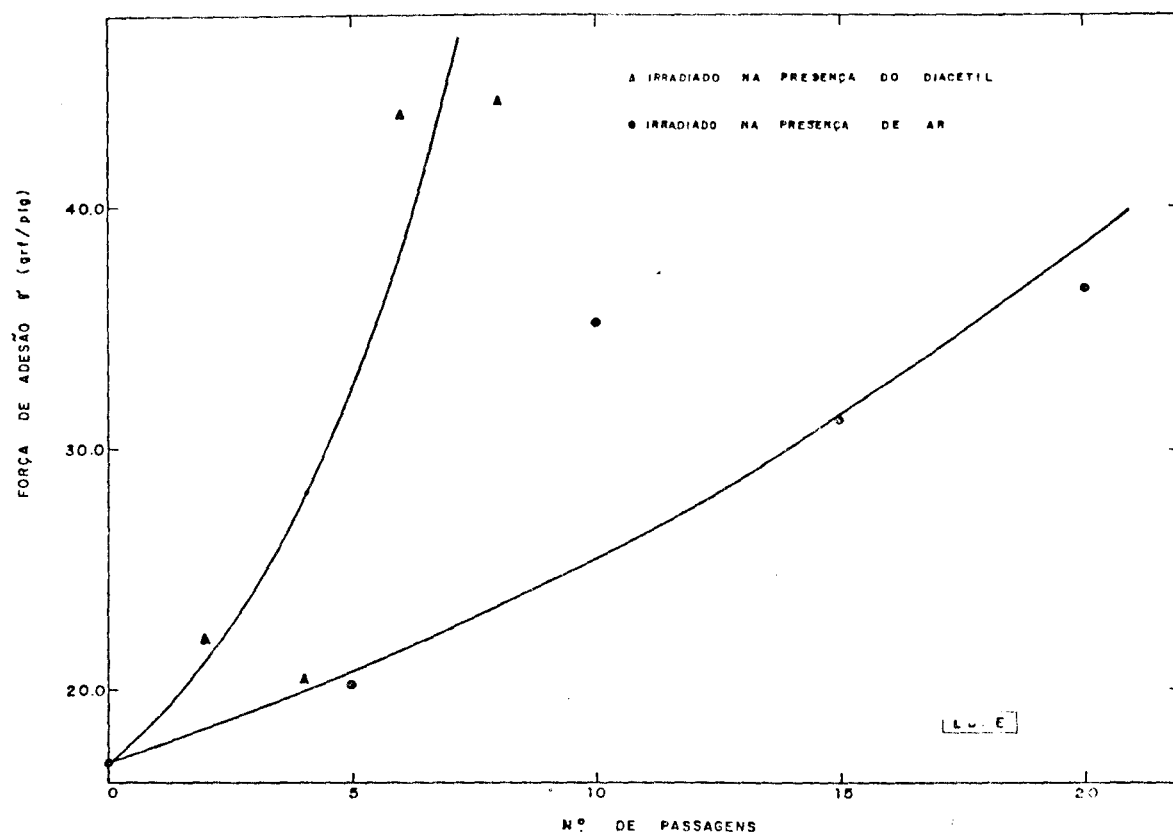


Figura 3.18 - Força de adesão das junções adesivas de filmes de LDPE quando irradiados na presença de ar e do Diacetil.

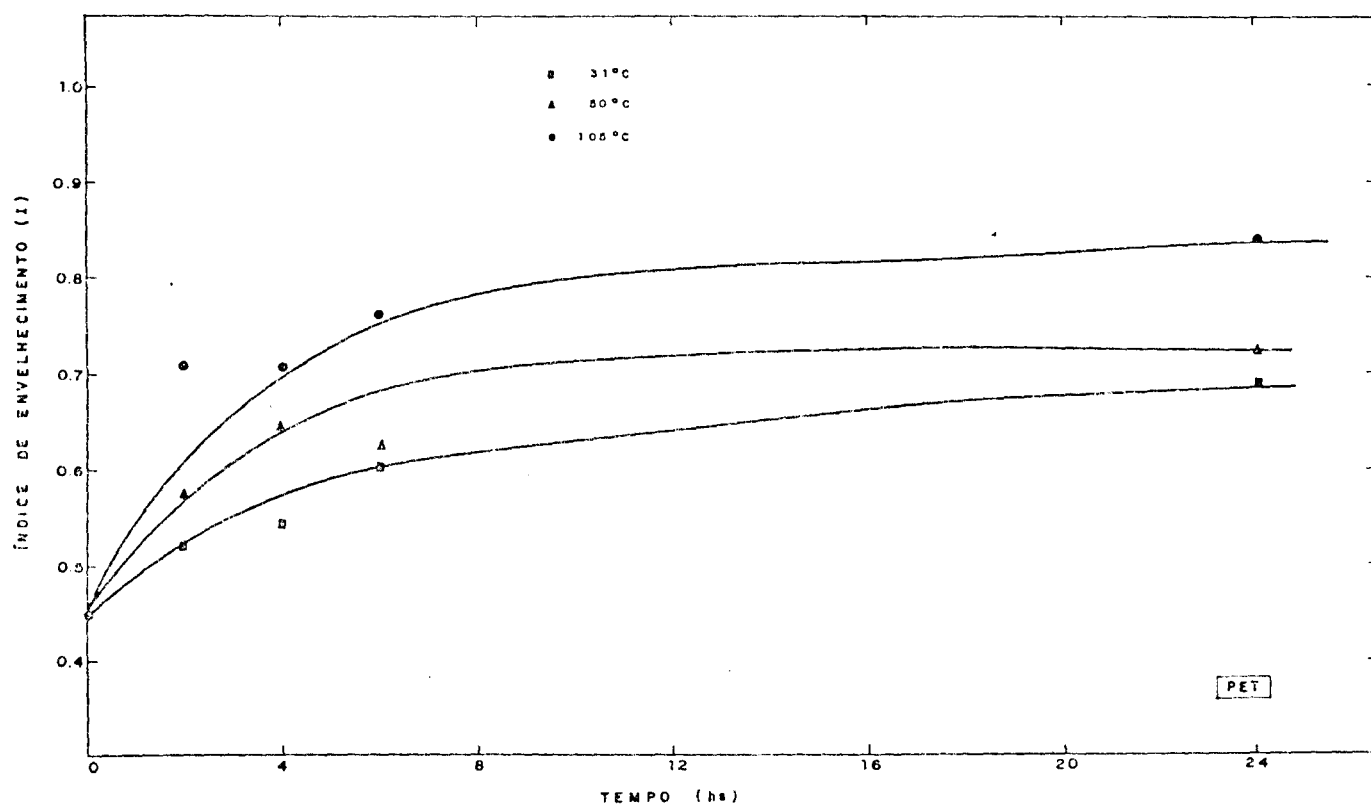


Figura 3.19 - Índice de envelhecimento dos filmes de PET em função do tempo e da temperatura.

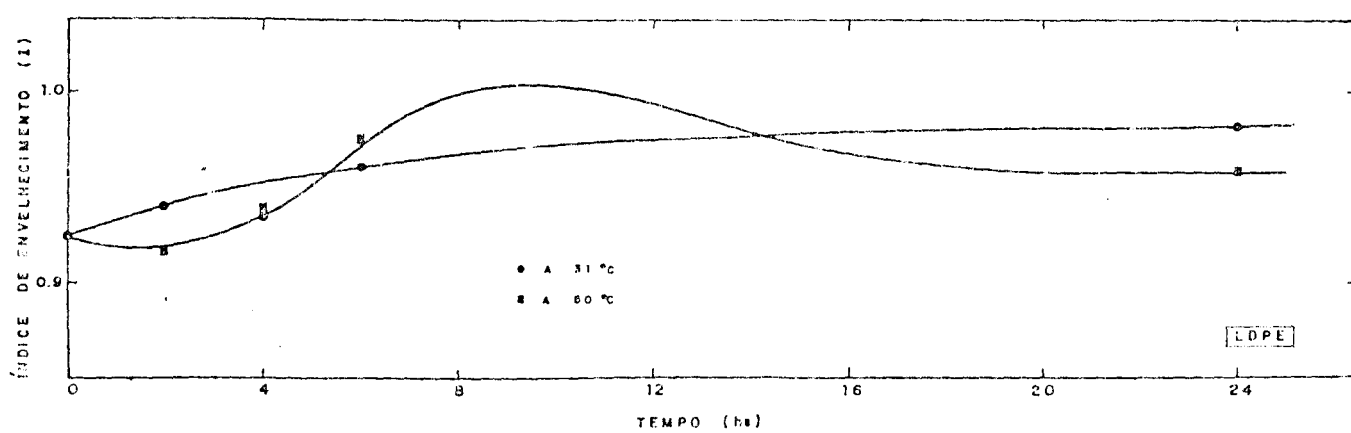


Figura 3.20 - Índice de envelhecimento dos filmes de LDPE em função do tempo e da temperatura.

## PARTE 4: DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### 4. DISCUSSÃO

Como descrito anteriormente, este trabalho visa a obtenção dos dados necessários para caracterizar o método de tratamento superficial com luz ultravioleta dos materiais poliméricos tendo como efeito uma modificação das propriedades de superfície, principalmente nas propriedades físicas referentes à molhabilidade e às de adesão.

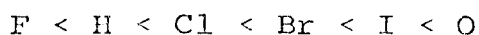
A caracterização foi feita através das medidas do ângulo de contato, da energia livre superficial, da força de adesão, do índice de carbonila e do índice de envelhecimento. Os resultados obtidos e apresentados anteriormente no capítulo 3 serão o subsídio da discussão a seguir, contribuindo desta maneira para a caracterização deste novo método de tratamento superficial.

##### 4.1. QUANTO AO ÂNGULO DE CONTATO

Dado que o ângulo de contato é uma medida indireta da energia superficial dos materiais poliméricos, e que se constitui no parâmetro de molhabilidade dos mesmos, a obtenção do seu valor provou ser uma boa medida da efetividade do tratamento.

Os gráficos apresentados nas figuras 3.1 e 3.2 mostram que na medida que aumenta o tempo de exposição sob a radiação ultravioleta dos filmes de PET e LDPE, o ângulo de contato diminui até um certo grau de saturação, sendo que nos filmes de PET este decréscimo é maior.

no da adesão determinaram a influência da composição química no ângulo de contato e na tensão superficial crítica. As superfícies fluorocarbonadas eram as que apresentavam maior ângulo de contato e conseqüentemente menor tensão superficial crítica. Na medida que o flúor era substituído por cloro na composição do polímero, menor era o ângulo de contato e maior a tensão superficial crítica. Uma série da composição em relação à tensão superficial crítica foi estabelecida:



Ou seja, os polímeros orgânicos nos quais estava presente o oxigênio, apresentavam um ângulo de contato bem menor que aqueles que continham flúor e conseqüentemente sua tensão superficial crítica era maior.

Similar observação é obtida dos resultados deste trabalho. Os filmes de PET, que tem oxigênio na sua estrutura molecular, apresentam ângulos de contato menores que os do LDPE. Dado que o grupo ester carbonila é o cromóforo foto-oxidação do PET (42, 47), maior modificação do ângulo de contato é obtida em comparação com os filmes de LDPE para os mesmos tempos de exposição sob a luz ultravioleta.

O grau de saturação anteriormente referido resulta do fato de que na medida que os filmes são irradiados com luz ultravioleta, os grupos químicos superficiais são oxidados e na medida que este número cresce, menor taxa de oxidação superficial é obtida.

Da tabela 4.1 podemos observar que para o PET a variação do ângulo de contato após 20 passagens sob a radiação foi de 56,4%, enquanto que no polietileno foi de 9,5%.



TABELA 4.1 - Ângulo de contato dos filmes de PET e LDPE tratados com luz ultravioleta na presença de ar.

NÚMERO DE PASSAGENS	ÂNGULO DE CONTATO (GRAUS)	
	PET	LDPE
0	61,0	88,0
5	36,3	83,2
10	31,9	80,5
15	30,8	81,3
20	26,6	79,6

Dos estudos dos processos de foto-oxidação dos polímeros (42, 47) temos que cromóforos específicos (grupos químicos, complexos impurezas) interagem com os fótons de uma energia específica transformando-os em cromóforos excitados, resultando numa variedade de reações que envolve a ruptura de ligações químicas.

No processo de radiação dos filmes foi utilizado o Diacetil como foto-iniciador. Sua influência também foi observada através das medidas do ângulo de contato. Os gráficos das figuras 3.15 e 3.16 apresentam estes resultados. Observa-se que a variação do ângulo de contato é bem mais sensível neste caso pois, com um número de passagens menor, maior variação é obtida como uma consequência de ter-se um processo oxidativo mais eficiente, dado que o Diacetil constitui-se num cromóforo auxiliar da superfície dos filmes e da sua decomposição, de acordo com as reações de Norrish tipo I, resultam os radicais que aceleram o processo oxidativo das superfícies poliméricas. Cabe

dizer que os filmes de PET apresentaram sempre uma queda mais acentuada que os de LDPE.

Da tabela 4.2 observamos que quando a radiação dos filmes é feita na presença do Diacetil a variação do ângulo de contato no PET foi de 57,5% e para o LDPE de 10,9% após 8 passagens.

TABELA 4.2 - Ângulo de contato dos filmes de PET e LDPE tratados com luz ultravioleta na presença do Diacetil e ar.

NÚMERO DE PASSAGENS	ÂNGULO DE CONTATO (GRAUS)	
	PET	LDPE
0	61,0	88,0
2	28,4	83,2
4	27,4	81,3
6	25,9	79,1
8	—	78,4

A influência de uma atmosfera de nitrogênio foi observada somente nos filmes de PET já que nestes nota-se uma maior variação do ângulo de contato quando irradiados com luz ultravioleta na presença de ar. Tais resultados, na figura 3.15, mostram que na medida que aumenta o tempo sob a radiação, diminui o ângulo de contato, mas devido a presença do nitrogênio o processo foto-oxidativo da superfície do polímero foi inibido devido a ausência de oxigênio.

Da tabela 4.3 observa-se que a variação do ângulo de contato de PET numa atmosfera de nitrogênio foi de 43%.

TABELA 4.3 - Ângulo de contato do PET tratado com luz ultravioleta numa atmosfera de nitrogênio.

NÚMERO DE PASSAGENS	ÂNGULO DE CONTATO (GRAUS)
0	61,0
5	41,8
10	41,0
15	40,6
20	34,8

Acredita-se que o nitrogênio desempenhe um importante papel nos processos de reticulação superficial do poliéster, já que o nitrogênio é fixado na superfície de forma definitiva na forma de amina ( $-NH_2$ ), ou de óxidos nitrogenados ( $NO$  e  $NO_3$ ), enquanto que o oxigênio induz a ruptura da cadeia molecular com a futura oxidação de alguns dos seus segmentos(5).

Outra forma de caracterizar a molhabilidade dos filmes de PET e LDPE tratados com luz ultravioleta é através do trabalho reversível de adesão que é definido pela equação de Young-Dupré. Dos gráficos apresentados nas figuras 3.3 e 3.4, observa-se que na medida que aumenta o tempo de exposição sob a radiação o trabalho reversível de adesão aumenta, sendo que este é maior nos primeiros estágios, que é onde a taxa de oxidação superficial é maior. Na medida que a superfície é oxidada a taxa de oxidação diminui e conseqüentemente o trabalho reversível de adesão alcança um patamar.

#### 4.2. QUANTO À ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL

Através do método de Owens e Wendt(40) foi possível estimar a energia livre superficial dos filmes de PET e LDPE. Observa-se dos gráficos apresentados nas figuras 3.5 e 3.6 que a energia livre superficial de filmes tratados com luz ultravioleta aumenta na medida que aumenta o tempo de exposição como uma consequência do aumento da componente devido à polaridade superficial.

Dado que nos materiais poliméricos a maior parte das forças intermoleculares de coesão são forças de dispersão, as suas superfícies apresentam baixa energia superficial e são conseqüentemente pouco aderentes. Dos dados apresentados na tabela 4.4 podemos observar que nos filmes de PET e LDPE não tratados, a componente de energia livre superficial devido às forças de dispersão são responsáveis por 62,2 e 66,1% da energia livre de superfície, respectivamente.

TABELA 4.4 - Energia livre superficial dos filmes de PET e LDPE tratados com luz ultravioleta (Dyn/cm)

NÚMERO DE PASSAGENS	PET			LDPE		
	$\gamma_S^d$	$\gamma_S^p$	$\gamma_S$	$\gamma_S^d$	$\gamma_S^p$	$\gamma_S$
0	24,0	14,6	38,6	15,3	8,1	23,9
2	23,5	16,0	39,5	14,6	9,6	24,2
6	15,0	28,9	43,9	12,0	13,2	25,2
12	16,8	29,7	46,5	7,9	19,7	27,9
16	15,1	37,3	52,4	7,8	22,1	29,9

Após 16 passagens de radiação temos que, a energia livre superficial aumentou 35,8% nos filmes de PET e de 25,1% nos filmes de LDPE demonstrando mais uma vez que a modificação superficial foi mais efetiva nos filmes de PET. Observa-se que o aumento da energia livre de superfície é devido ao aumento da componente  $\gamma_S^d$ , devido à polaridade superficial, já que após a radiação ultravioleta dos filmes na presença do ar, maior foi o conteúdo de grupos polares na superfície dos mesmos e manifestando-se também num decréscimo da componente correspondente às forças de dispersão.

Os gráficos apresentados nas figuras 4.1 e 4.2 mostram que existe uma relação direta entre o acréscimo da componente da energia devido à polaridade superficial  $\gamma_S^p$  e o decréscimo da componente devido às forças de dispersão. Este comportamento apresentado nos gráficos pode ser representado pelas equações obtidas por regressão linear a seguir:

$$\begin{aligned}\gamma_S^d &= 30,027 - 0,441 \gamma_S^p && \text{(PET)} \\ \gamma_S^d &= 20,28 - 0,597 \gamma_S^p && \text{(LDPE)}\end{aligned}$$

CARLEY, J.F. & KITZE, P.T. (16) nos seus estudos de tratamento corona de materiais poliméricos observaram também um comportamento similar sendo que, nos filmes de PET também houve um aumento da energia livre superficial devido à polaridade, mesmo sem uma variação da componente da energia devido às forças de dispersão. Por outro lado, temos que, da variação do ângulo de contato nos filmes de LDPE o grau de saturação é alcançado com um número de passagens menor, e mesmo que o decréscimo da componente de energia devido às forças de dispersão seja maior a variação da energia livre superficial como um

todo é menor.

Dos valores obtidos neste trabalho e comparados com os valores de  $\gamma_S^d$  e  $\gamma_S^p$  montados no trabalho de CARLEY & KITZE (16) observa-se que existe uma maior percentagem da componente da energia livre de superfície devido a polaridade, dado que são filmes industriais, e procedendo do estoque das unidades de fabricação, há uma certa oxidação provocada pelas impurezas contidas e que dependem da história do polímero.

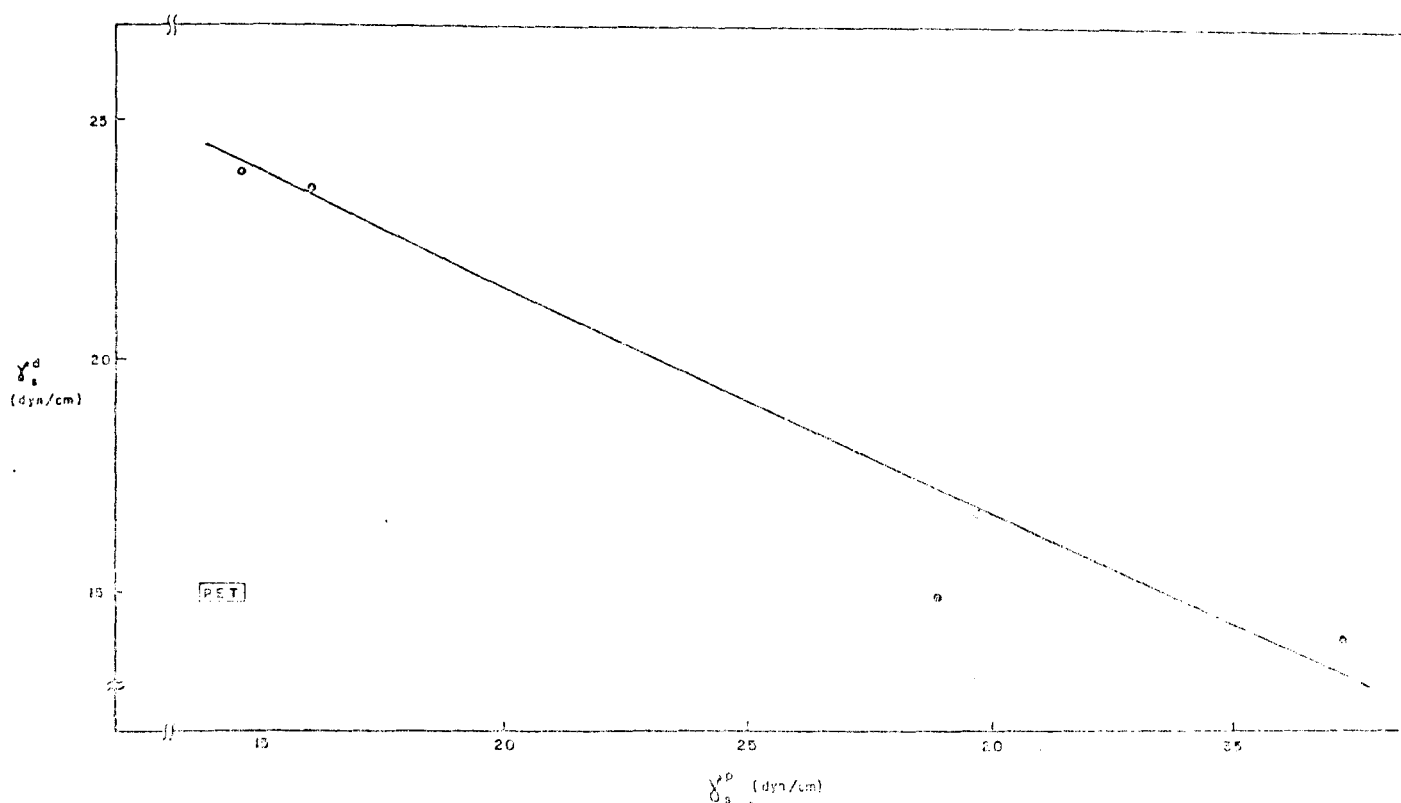


Figura 4.1 - Energia Livre Superficial devido à polaridade superficial dos filmes de PET em função da componente, devido às Forças de Dispersão. Irradiação em ar, sem foto-iniciador.

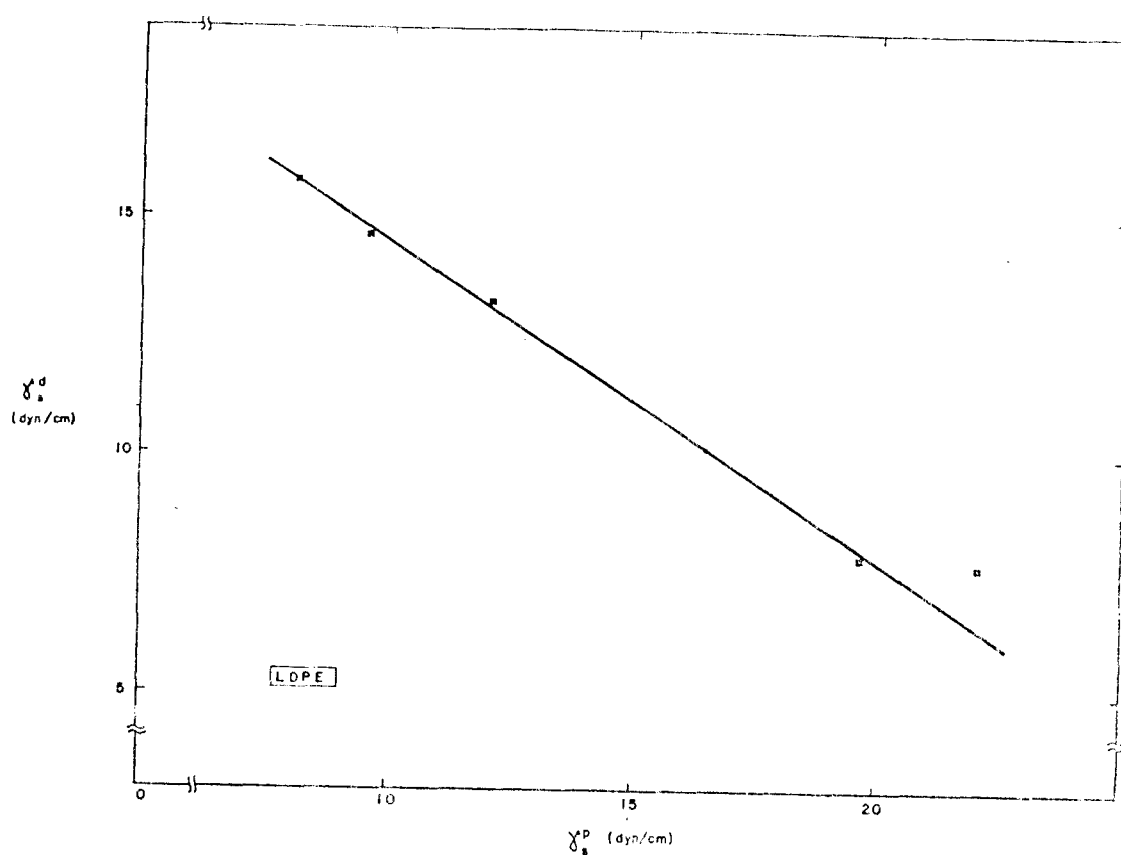


Figura 4.2 - Energia Livre Superficial devido à Polaridade superficial dos filmes de LDPE em função da componente, devido às Forças de Dispersão. Irradiação em ar, sem foto-iniciador.

Os gráficos apresentados nas figuras 3.7 e 3.8 mostram o comportamento da energia livre superficial e suas componentes dos filmes de PET e LDPE em função do ângulo de contato, respectivamente. Observa-se que, na medida que aumenta o ângulo de contato diminui a energia livre superficial e a sua componente devido à polaridade superficial enquanto que a componente devido às forças de dispersão diminui.

Como dito anteriormente, o ângulo de contato é uma medida indireta da energia de superfície e que depende da constituição química superficial. Quanto maior for a proporção de grupos polares na superfície dos filmes, maior será a componente da energia livre superficial devido à polaridade, que é a responsável pelo melhoramento das propriedades de adesão e do parâmetro de molhabilidade, e que se manifesta com um ângulo de contato menor.

#### 4.3. QUANTO À FORÇA DE ADESÃO

Considerando-se que o tratamento superficial de materiais poliméricos com luz ultravioleta tem por objetivo melhorar as propriedades de adesão e molhabilidade dos mesmos, para caracterizar as propriedades de adesão como consequência do tratamento mediu-se a força de adesão das junções adesivas formadas com filmes de PET e LDPE tratados. Na formação das junções adesivas o Liofol BR 342 foi o adesivo utilizado e portanto, existe a necessidade de um bom espalhamento deste sobre a superfície dos filmes. Dos gráficos apresentados nas figuras 3.9 e 3.10 observa-se que na medida que aumenta o tempo de exposição dos filmes sob a radiação ultravioleta, também aumenta



ta a força de adesão.

Quando os filmes são irradiados com luz ultravioleta maior é o número de grupos polares que formam-se na superfície o que favorece grandemente o espalhamento do adesivo sobre as mesmas, sendo um dos fatores necessários para a formação de juntas adesivas fortes, e que é favorecido pela baixa energia interfacial como uma das conseqüência da maior energia superficial dos filmes já que com um número maior de grupos polares nas suas superfícies maior é a energia livre superficial dos filmes.

Dai que maior força será necessária para despelejar as juntas adesivas formadas pelos filmes.

Quando o processo foto-oxidativo é acelerado pelo uso do Diacetil, maior número de grupos polares são formados na superfície dos filmes para um número menor de passagens e conseqüentemente há necessidade uma força consideravelmente maior para despelejar as juntas adesivas formadas por estes como é mostrado nas figuras 3.17 e 3.18.

Por outro lado, na medida que é menor o ângulo de contato, sendo uma medida indireta da energia de superfície, melhor são as condições de molhabilidade e espalhamento. Os gráficos 3.11 e 3.12 mostram o comportamento da força de adesão das juntas adesivas formadas pelos filmes de PET e LDPE em função do ângulo de contato, caracterizando que quando menor é o ângulo de contato maior é a força das mesmas, que é uma conseqüência do maior conteúdo de grupos polares na superfície, aumentando a energia livre superficial e que se refletem em menores ângulos de contato e melhores condições de espalhamento.

Os gráficos apresentados nas figuras 4.3 e 4.4 mostram

o comportamento da força de adesão em função da energia livre superficial dos filmes de poliéster e polietileno respectivamente. Em ambos casos e nos primeiros estágios a relação entre a força de adesão e a energia livre superficial é linear sendo que nos filmes de polietileno há uma certa tendência a cair da aqueles valores previstos pela relação linear e nos filmes de poliéster a aumentar. Este comportamento, acreditamos ser devido ao fato de que o grau de saturação de oxidação superficial nos filmes de polietileno é alcançado mais rapidamente antes da degradação da camada superficial do mesmo. Os gráficos são apresentados a seguir nas páginas 94 e 95.

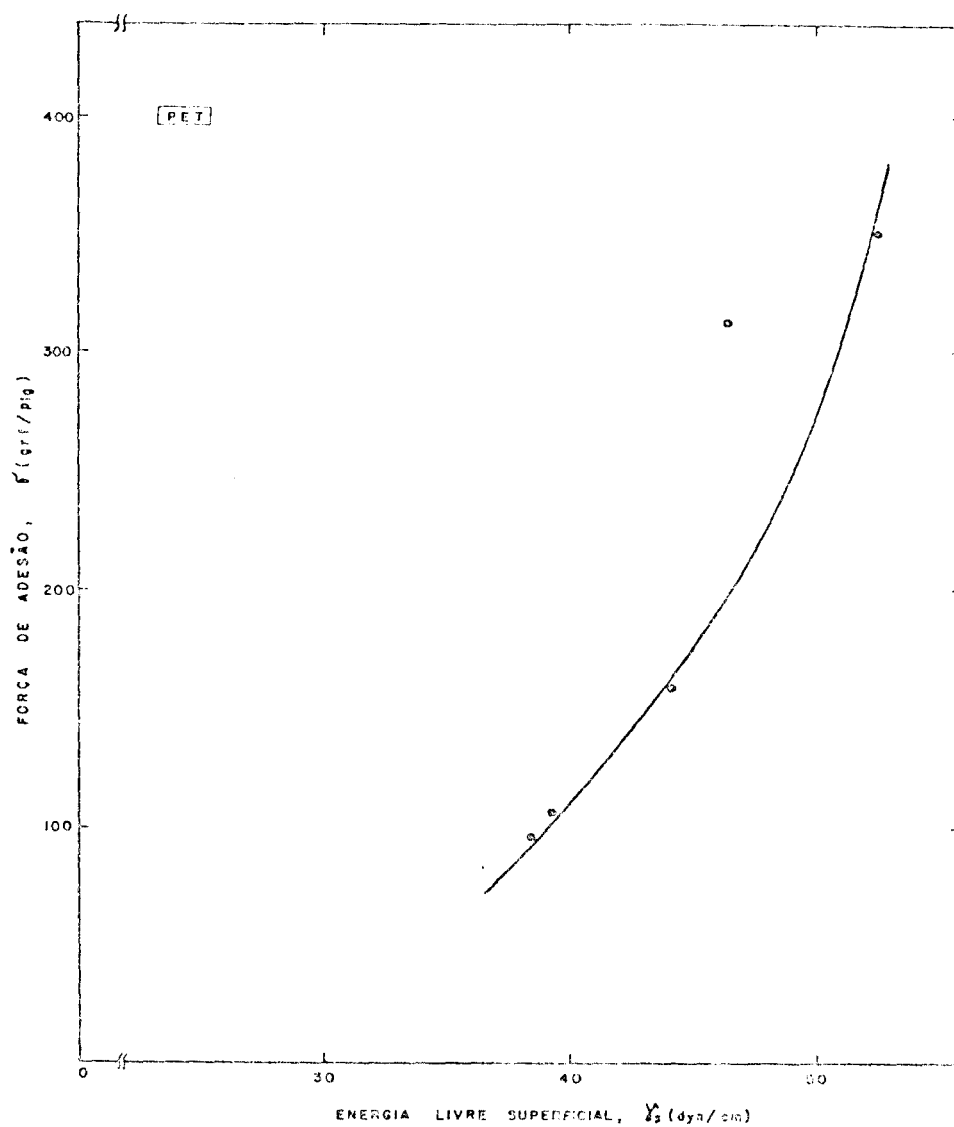


Figura 4.3 - Força de adesão das junções adesivas de filmes de PET em função da Energia Livre de Superfície. Irradiação em ar, sem foto-iniciador.

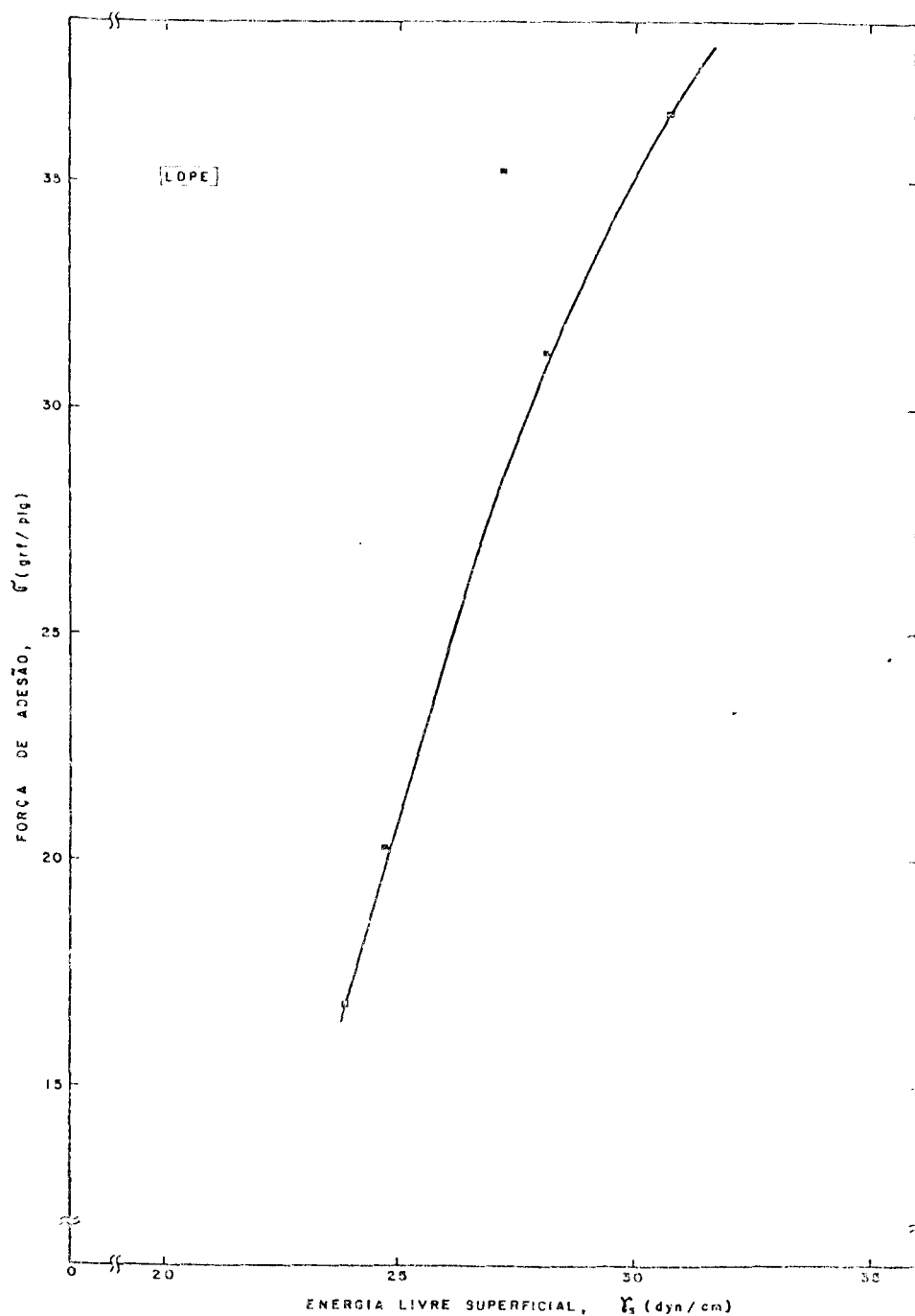


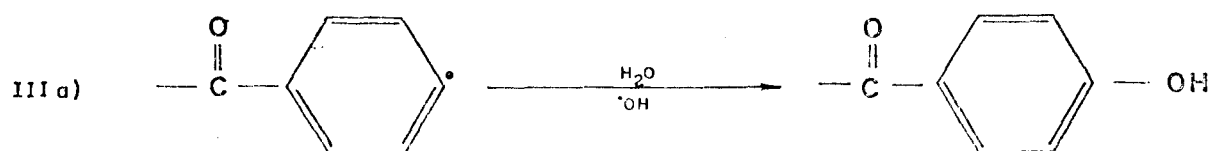
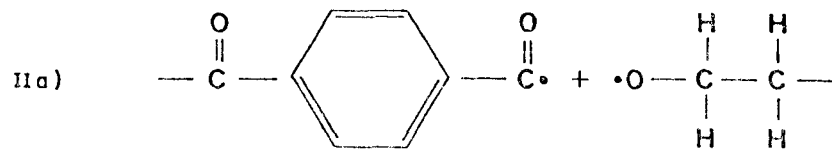
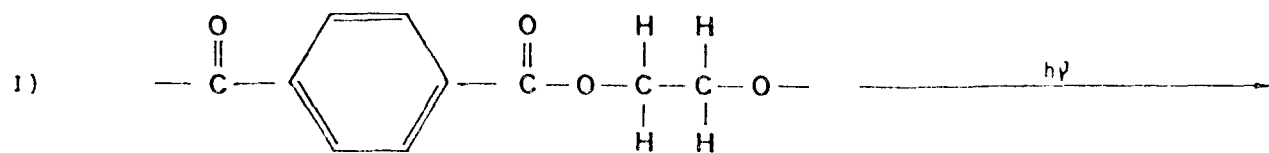
Figura 4.4 - Força de adesão das junções adesivas dos filmes de LDPE em função da Energia Livre de Superfície. Irradiação em ar, sem fotoiniciador.

#### 4.4. QUANTO AO ÍNDICE DE CARBONILA

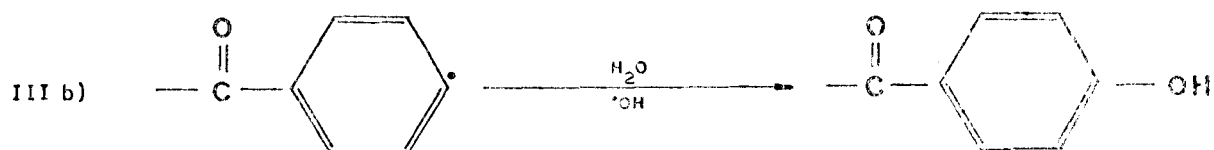
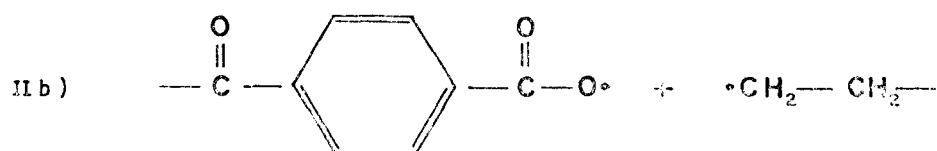
As mudanças químicas superficiais, das quais dependem os efeitos físicos, devidas à radiação ultravioleta foram observadas através do Índice de Carbonila já definido anteriormente no item 2.3.4.

Do gráfico apresentado na figura 3.13 observa-se que o Índice de Carbonila dos filmes de PET aumenta na medida que aumenta o tempo de exposição dos filmes sob a radiação. Este aumento do Índice de Carbonila é devido à oxidação superficial dos filmes de PET quando irradiados na presença do oxigênio do ar.

Dos trabalhos publicados por OWENS, D.K. (39) e DAY, M. & WILES, D.M. (23) o mecanismo proposto para a oxidação superficial dos filmes de PET é apresentado a seguir, onde os produtos voláteis são CO e CO<sub>2</sub> e que resultam na formação de grupos terminais de - COOH.



OU



Mecanismo de oxidação superficial dos filmes de PET.

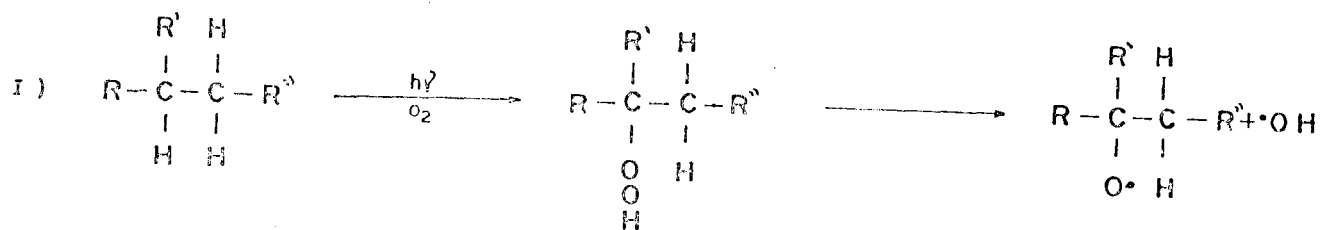
Neste mecanismo a aplicação de energia devido à luz ultravioleta causa a ruptura da cadeia (Etapa I) dando origem a um radical instável, liberando CO ou CO<sub>2</sub> para formar o radical aril (Etapa II). A seguir, ocorre a captura de um radical hidroxílico ou ataque da água que termina na formação do grupo terminal para-fenol (Etapa III).

OWENS (39) concluiu que os únicos grupos - OH da superfície do PET capazes de interagir com outras moléculas devem ser Meta e Para Hidroxi-Fenólicos, e que a formação destes grupos requer a cisão de cadeia e descarboxilação.

O gráfico apresentado na figura 3.14 mostra o comportamento do Índice de Carbonila em função do ângulo de contato. Observa-se que na medida que diminui o ângulo de contato o Índice de Carbonila aumenta. Do mecanismo da reação que ocorre na superfície do PET devido à radiação ultravioleta fica evidente que a composição química superficial do polímero muda existindo a formação de novos grupos químicos, no caso os hidroxi-fenólicos. Sabe por outro lado que o ângulo de contato depende da composição química da superfície e com a formação dos grupos - COOH devido à oxidação superficial ele diminui (1, 6, 34).

OWENS, D.K. (38) nos seus estudos de auto-adesão dos filmes de LDPE, assume também que as mudanças químicas superficiais que se refletem no melhoramento das propriedades de adesão dos filmes, deve-se a uma oxidação superficial quando estes são irradiados com luz ultravioleta na presença de ar.

O mecanismo das reações de oxidação superficial dos filmes de LDPE proposto é apresentado a seguir.



Mecanismo de oxidação superficial dos filmes de LDPE.

Na reação I o átomo de Carbono terciário é atacado através do mecanismo de abstração de hidrogênio e formação de hidro-peróxido. O hidro-peróxido decompõe-se para um radical alcoxi e sendo instável sofre cisão de cadeia para formar uma acetona e outro radical livre.



A equação III mostra a tautomerização da cetona para a forma enólica.

Esta oxidação superficial dos filmes de polietileno é a responsável pela melhora das propriedades de adesão e de molhabilidade como do aumento da componente da energia livre superficial devido à polaridade.

#### 4.5. QUANTO AO ÍNDICE DE ENVELHECIMENTO

O índice de envelhecimento é, neste trabalho, o parâmetro definido para caracterizar a durabilidade das mudanças superficiais devidas ao tratamento com luz ultravioleta dos materiais poliméricos (item 2.3.6).

Observa-se dos gráficos apresentados nas figuras 3.19 e 3.20, que estas mudanças variam com o tempo o que implica que no decorrer deste os grupos polares formados na superfície, como consequência da oxidação superficial, devem sofrer uma reorientação já que a tendência é reduzir a um mínimo a energia livre superficial, sendo que é favorecida pelo aumento da temperatura pois com o aumento desta menor é a energia de ativação necessária para provocar-la.

Nos filmes de PET, na medida que aumenta a temperatura, a taxa inicial do acréscimo do índice de Envelhecimento é maior, como uma consequência da reorientação que ocorre nos grupos polares, já que se a temperatura aumenta, mais próximos estamos da temperatura de Transição Vítreia do poliéster ( $T_g = 65-81^{\circ}\text{C}$ ) e conseqüentemente o começo de uma rápida movimentação molecular que leva os grupos polares a ficarem orientados para o seu interior.

Nos filmes de LDPE também há um acréscimo do Índice de Envelhecimento na medida que passa o tempo de estocagem, porém, dado que o LDPE tem uma temperatura de Transição Vítrea muito pequena ( $T_g \approx -16^{\circ}\text{C}$  a  $-18^{\circ}\text{C}$ ), na medida que a temperatura aumenta o Índice de Envelhecimento tem um comportamento mais oscilatório já que maior será a rotação molecular e mais baixos serão os valores quando os grupos polares formados na superfície dos filmes, devido ao tratamento superficial com luz ultravioleta, ficarem orientados para o seu interior.

## PARTE 5: SUMÁRIO E CONCLUSÕES

5. SUMCONCLUSÕES

Mo-se que os materiais poliméricos são materiais com baixa energia superficial, existe a necessidade de tratamento superficial dos mesmos, adequando-os as aplicações industriais. Querendo então estabelecer o tratamento superficial de materiais de PET e LDPE, foram irradiados com luz ultravioleta sob diversas condições sendo caracterizados pelas técnicas de Contato, do Trabalho Reversível de Adesão, da Energia de Adesão superficial e suas componentes, da Força de Adesão e Carbonila normalizado e do Índice de Envelhecimento. O trabalho desenvolvido pela pesquisa bibliográfica sobre o efeito de luz ultravioleta sobre a superfície dos materiais não havia sido feito com o principal objetivo de avaliar o potencial de adesão.

Permitiria uma comparação futura entre o tratamento por radiação ultravioleta e outros processos mais tradicionais. Ressalta-se que a radiação ultravioleta já é utilizada na cura de resinas adesivas e tintas de impressão. A variedade de materiais - plásticos, metais, cerâmicos, etc. - utilizados, obtidos, temos que o efeito da radiação ultravioleta sobre a superfície dos filmes de PET e LDPE são semelhantes aos outros métodos tradicionais. Portanto, no melhoramento das propriedades de adesão dos filmes.

Obtidos, temos que o efeito da radiação ultravioleta sobre a superfície dos filmes de PET e LDPE são semelhantes aos outros métodos tradicionais. Portanto, no melhoramento das propriedades de adesão dos filmes.

Obtidos, temos que o efeito da radiação ultravioleta sobre a superfície dos filmes de PET e LDPE são semelhantes aos outros métodos tradicionais. Portanto, no melhoramento das propriedades de adesão dos filmes.

mento. Para que a componente polar da energia superficial aumente, há necessidade de que mais grupos polares estejam na superfície e tal é o efeito da radiação ultravioleta nos filmes de PET e LDPE, devido ao fato que ocorre uma oxidação superficial como consequência do tratamento.

Estas mudanças químicas superficiais, e das quais dependem os efeitos físicos, são as responsáveis pela melhorada propriedades de adesão e de molhabilidade dado que, ambos dependem das forças atrativas, que atuam nas interfaces. Estas mudanças também são as responsáveis pela diminuição do ângulo de contato e aumento do trabalho reversível de adesão já que, ambos dependem da constituição química superficial.

Estas mudanças químicas também foram caracterizadas nos filmes de PET através das medidas do Índice de Carbonila, que também aumentou na medida que aumentavam os grupos polares na superfície, como resultado da foto-oxidação do polímero, quando irradiado com luz ultravioleta.

Nos filmes de PET esta modificação é maior devido à presença de um grupo cromóforo específico de absorção da luz ultravioleta; o grupo ester carbonila, que faz com que a modificação superficial seja mais eficiente.

Por outro lado, sabemos que a radiação ultravioleta é uma forma de energia relativamente baixa e que requer a ação especial de foto-iniciadores. No presente trabalho o Diacetil foi o foto-iniciador utilizado no tratamento superficial dos filmes, sendo observado que devido à ruptura do Diacetil, através da formação de radicais, a oxidação superficial foi mais eficiente e conseqüentemente, com menor tempo de exposição sob a radiação obtem-se significativa modificação da superfície po

limérica.

Os resultados da medição da força de adesão das junções adesivas formadas pelos filmes de PET e LDPE são uma mostra mais direta do melhoramento das propriedades de molhabilidade e de adesividade dos materiais poliméricos através deste método pouco estudado de tratamento superficial.

Para que as junções sejam fortes, há necessidade de que o adesivo se espalhe e molhe a superfície dos filmes e esta propriedade depende diretamente da energia livre superficial. Quanto maior é a energia livre superficial dos filmes como consequência do tratamento com luz ultravioleta, maior é a força de adesão das junções adesivas formadas por estes.

Dos resultados obtidos também foi estabelecida uma relação linear entre a componente da energia livre superficial, devida à polaridade superficial e a componente devido às forças de dispersão. Ficou evidente que o aumento da componente polar é a responsável pelo melhoramento das propriedades de adesão.

Dos índices de envelhecimento, fica claro que os efeitos da radiação ultravioleta nas propriedades de adesão e molhabilidade diminuem gradativamente com o tempo e esta diminuição é influenciada pela temperatura, dado que, quanto mais próxima estiver da temperatura de Transição Vítrea do polímero maior é a movimentação molecular e assim, os grupos polares ficam orientados para o seu interior. Este fenômeno, de grande interesse prático, merece um estudo teórico mais aprofundado, devendo-se investigar a influência da mobilidade dos segmentos poliméricos, que são funções da flexibilidade da cadeia e da temperatura. A força matriz para este fenômeno é a minimização de energia de superfície.

Outro aspecto interessante a se destacar é a diferença de estrutura química do PET e LDPE, e a semelhança dos efeitos físicos na superfície dos mesmos devidos à radiação ultravioleta.

Após esta caracterização, conclui-se que o tratamento superficial de materiais poliméricos com radiação ultravioleta poderia tornar-se numa alternativa dos métodos de tratamento de superfície já existente. No Brasil a tecnologia de ultravioleta encontra-se já estabelecida sob o aspecto de equipamentos de irradiação, já inteiramente produzidos no País, dependendo do exterior contudo, no que se refere a certos monômeros e oligômeros insaturados necessários a formulação das resinas, adesivas e tintas que possam ser curadas com este tipo de radiação eletromagnética. Assim quem possui o equipamento para cura poderá utilizá-lo para um pré-tratamento visando aumento da adesividade de polímeros. É claro que, este método alternativo é pouco conhecido e logicamente virão novos estudos para caracterizá-lo definitivamente como tal, porém fica a certeza que contribuímos para o seu desenvolvimento.

PARTE 6: PROPOSTA DE NOVOS TRABALHOS



## 6. PROPOSTAS DE NOVOS TRABALHOS

### 6.1. MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DOS FILMES DE POLIÉSTER COM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA: ESTUDOS DE ADSORÇÃO

O tratamento superficial com radiação ultravioleta dos filmes de PET produz mudanças físicas e químicas na superfície exposta à radiação. Este trabalho seria o estudo desta modificação que introduz grupos - OH, através da adsorção de íons de Cálcio radioativo determinando a isoterma de adsorção e através dos parâmetros de molhabilidade.

### 6.2. EXTENSÃO PARA OUTROS POLÍMEROS

Sendo os filmes de PET e LDPE materiais poliméricos de diferente estrutura molecular e tendo apresentado efeitos semelhantes ao tratamento de superfície com luz ultravioleta, este trabalho proposto seria o estudo da modificação superficial com luz ultravioleta em outros polímeros, tais como: poli-cloreto de vinila, poliuretano, poliamidas, entre outros.

### 6.3. EXTENSÃO PARA OUTROS FOTO-INICIADORES

Já que no presente trabalho só foi estudada a influência do Diacetil, o trabalho proposto seria a influência de outros foto-iniciadores na modificação superficial de materiais poliméricos com radiação ultravioleta.

#### 6.4. MODIFICAÇÃO DA MOLHABILIDADE DOS FILMES DE PET e LDPE TRATADOS COM LUZ ULTRAVIOLETA VARIANDO-SE AS CONDIÇÕES DE IRRADIAÇÃO

A modificação superficial dos materiais poliméricos com luz ultravioleta foi estudada em condições específicas de operação da unidade de mini-cura. Este trabalho, por outro lado, seria o estudo da influência da intensidade e tipo de lâmpadas, da distância lâmpada-correia transportadora e da velocidade da correia. O estudo incluiria uma comparação da viabilidade econômica deste tratamento com o tratamento corona. Tempos de irradiação mais prolongados deveriam ser estudados.

#### 6.5. ESTUDO DO MECANISMO DE ENVELHECIMENTO

O mecanismo de envelhecimento seria estudado, medindo-se as taxas de envelhecimento e buscando uma correlação com a mobilidade dos segmentos de diversos tipos de polímeros. O Índice de Carbonila seria medido verificando-se se as carbonilas desaparecem ou apenas buscam fugir da superfície do polímero.

#### 6.6. IRRADIAÇÃO DE POLÍMERO FINAMENTE DIVIDIDO BUSCANDO ALTERAR PROPRIEDADES INTERNAS ("BULK PROPERTIES")

A irradiação de polímeros finamente divididos seria investigada com o objetivo de se modificar as propriedades que dependem da massa do polímero como um todo ("bulk properties"). Entre estas propriedades estariam propriedades mecânicas e físico-químicas.

PARTE 7: BIBLIOGRAFIA

- (1) ADAM, N.K. "The chemical structure of solid surfaces as deduced from contact angles". Advanced in Chemistry Series-American Chemical Society, Washington, D.C. 1964.
- (2) ADAMSON, A.W. Physical Chemistry of Surfaces. 2.ed. New York, Interscience, 1967.
- (3) "ADVANCEMENTS in Corona Treating Equipament and Tecnology" Paper, Film & Foil CONVERTER - October, 1981.
- (4) AKAY, G. et alii. "The Effect of orientation Induced Degradation of Polymers" Europ. Polym. J., Great Britain, 16:597-600, 1980.
- (5) AMOUROUX, J. et alii. "Modification of the Wettability of a Poly (ethylene terephthalate) Film Treated by Corona Discharge in Air". J. Polym. Sci., New York, (Polym. Chem. Ed.), 19:1373-87, 1982.
- (6) BAIER, R.E. et alii. "Adhesion: Mechanism that assist or impede it". Science. New York, Vol.62, December, 1968.
- (7) BAUM, B. & WHITE, R.A. "The Photoactivated Degradation of Polyolefins". Polym. Sci. Technol., 3:45-60, 1973.
- (8) BILLMEYER, F.W. Textbook of Polymer Science. 2.ed. New York, Wiley - Interscience, 1971.
- (9) BLAIS, P. et alii. "Photochemical Degradation of Poly (ethylene terephthalate). IV. Surface changes". J. Appl. Polym. Sci., New York, 17:1895-907, 1973.
- (10) BRANDUP, J. et alii. "Polymer Handbook". New York, Wiley - Interscience, 1975.

- (11) BURGER, T.J. "The surface Energy of Poly (ethylene terephthalate) Film". J. Appl. Polym. Sci., New York, 20:1143-4, 1976.
- (12) Catálogo Técnico do Mini-cura. Fornecido pela Germetec - Indústria e Comércio de aparelhos ultravioleta Ltda. Rio de Janeiro, 1981.
- (13) Catálogo Técnico do Liofol BR 342, Henkel do Brasil - Indústrias Químicas Ltda. Divisão Adesivos, São Paulo, 1983.
- (14) Catálogo Técnico do Petrothene. Fornecido pela Poliofinas S.A. São Paulo, março de 1982.
- (15) Catálogo Técnico do Terphane. Fornecido pela Rhodia S.A. Divisão de Filmes. São Paulo, julho de 1982.
- (16) CARLEY, J.F. & KITZE, P.T. "Corona Discharge treatment of Poly ethylene Films. I. Experimental Work and Physical Effects". Polym. Engin. Sci., Vol. 18, 4 March 1978.
- (17) CARLSSON, D.J. & WILES, D.M. "Effects of UV light on chemical and mechanical Properties of Fiber Forming Polymers." ACS Symposium Series 25 - American Chemical Society. Washington, D.D., 1976.
- (18) CHARLESBY, A. "Recent Advances in the study of Irradiated Polymers" - Comparative effects of Radiation. Edited by BURTON et alii. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1960.
- (19) CHU, H. et alii. "Radiation Curable Binders For Nonwovens: Structure-Property Relationships." Formed Fabrics Industry, April, 1977.

- (20) DAVISON, E.B. & LEI, G. "Preparation of Polymer Films for contact angle measurement". J. Appl. Polym. Sci., New York, (Polym. Lett. Ed.), 9:569-72, 1971.
- (21) DAY, M. & WILES, D.M. "Photochemical Degradation of Poly (ethylene terephthalate). I. Irradiation Experiments with the Xenon and Carbon Ar". J. Appl. Polym. Sci., New York, 16:175-89, 1972.
- (22) \_\_\_\_\_ "Photochemical Degradation of Poly (ethylene terephthalate). II. Effect of Wavelength and Environment on the Decomposition Process". J. Appl. Polym. Sci., New York, 16:191-202, 1972.
- (23) \_\_\_\_\_ "Photochemical Degradation of Poly (ethylene terephthalate). III. Determination of Decomposition Products and Reaction mechanism." J. Appl. Polym. Sci., New York, 16:203-15, 1972.
- (24) EYRE & SPOTTIS Woode "Disctionary of Organic compounds" Vol. I. London, 1965.
- (25) FOWKES, F.M. "Attractive Forces at Interfaces". Ind. Eng. Chem. -: The Interface Symposium - 5, 54, n<sup>o</sup> 12, 40, 1964.
- (26) HUNTSBERGER, J.R. "The relationship between wetting and Adhesion". Advanced in Chemistry Series - American Chemical Society, Washington, D.C., 1964.
- (27) KAEUBLE, D.H. "Physical Chemistry of Adhesion". New York, Wiley - Interscience, 1971.

- (28) KATO, K. "Formation of 2,4-Dinitrophenylhydrazones in High-Density Polyethylene Film Irradiated with Ultraviolet Light". J. Appl. Polym. Sci., New York, 19:951-7, 1975.
- (29) \_\_\_\_\_ "Change of Polypropylene Film Surface by Chromic Acid Mixture Treatment". J. Appl. Polym. Sci., New York, 19:1593-9, 1975.
- (30) \_\_\_\_\_ "Investigation of High-Density Polyethylene Film Surface Treated with Chromic Acid Mixture by use of 2,4-Dinitrophenylhydrazine". J. Appl. Polym. Sci., New York, 20:2451-60, 1976.
- (31) \_\_\_\_\_ "Investigation of High-Density Polyethylene Film Surface Treated with Chromic Acid Mixture by use of 2,4-Dinitrophenylhydrazine II. Film Surfaces Treated at 70°C". J. Appl. Polym. Sci., New York, 21:2735-43, 1977.
- (32) LECLERCQ, B. et alii. "Surface modification of Corona treated poly (ethylene terephthalate) Film: adsorption and wettability studies". Polymer, Vol. 18, July, 1977.
- (33) LEGAN, R.W. "Ultraviolet light takes on CPI role". Chemical Engineering, Houston, January, 1982.
- (34) MATSUNAGA, T. "Surface Free Energy Analysis of Polymers and its Relation to surface composition". J. Appl. Polym. Sci., New York, 21:2847-54, 1977.
- (35) MILTZ, J. & NARKINS, M. "The Effect of Ultraviolet Radiation on Chemically Crosslinked Low-Density Polyethylene". J. Appl. Polym. Sci., New York, 20:

1627-33, 1976.

- (36) MLINAC, M. et alii. "Photodegradation of Colored Polyethylene Films". J. Polym. Sci., New York, (Sym.), 57:161-9, 1976.
- (37) MOORE, J.A. "Macromolecular Syntheses, Collective". New York, John Wiley & Sons, Vol. I, 1977.
- (38) OWENS, D.K. "Mechanism of Corona, - Induced self - Adhesion of Poly ethylene Film". J. Appl. Polym. Sci., New York, 19:265-71, 1975.
- (39) \_\_\_\_\_. "The Mechanism of Corona and Ultraviolet Light - Induced Self-Adhesion of Poly (ethylene terephthalate) Film". J. Appl. Polym. Sci., New York, 19:3315-26, 1975.
- (40) OWENS, D.K. & WENDT, R.C. "Estimation of the surface free Energy of Polymers". J. Appl. Polym. Sci., New York, 13:1741-7, 1969.
- (41) RABOCKAI, T. "Físico-Química de superfícies" Monografia nº 20, Série Química - Coleção do Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico da OEA. Washington, D.C. 1979.
- (42) RANBY, B. & RABEK, J.F. "Photo degradation, Photo-oxidation and Photo-estabilization of Polymers - Principles and Applications". Londres, John Wiley & Sons, 1975.
- (43) ROSSMANN, K. "Improvement of Bonding Properties of Polyethylene". J. Polym. Sci., New York, XIX:141-4, 1956.



- (44) SHARPE, H.L. & SCHONHORN, H. "Surface Energetics, Adhesion and Adhesive joints". Advanced in Chemistry Series -- American Chemical Society, Washington, D.C. 1964.
- (45) SILVERSTEIN, R.M. et alii. "Identificação espectrométrica de compostos orgânicos". Tradução Ricardo Bicca de Alencastro e Roberto de Barros Faria, 3.ed. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois S.A., 1979.
- (46) SMOLUK, G. "Radiation processing becomes a force for efficiency". Modern Plastics International, November, 1981.
- (47) WILES, D.M. "Photo-oxidative Reactions of Polymers". J. Appl. Polym. Sci., New York, Polymer Symposium, 35:235-41, 1979.

## ANEXO

Nas curvas apresentadas nos gráficos foram feitas correlações para tentar ajustá-las a equações que definam seu comportamento e aproximaram-se daquelas que apresentavam menor - coeficiente de correlação.

Quando alguns destes pontos não era considerado leva-va-se em conta todos os outros efeitos no estudo do fenômeno.

Não deixamos de omití-los dado que este é um estudo pioneiro que no desenvolvimento da pesquisa nesta área possa apresentar alguma contribuição.

ERRATA

<u>PÁGINA</u>	<u>LINHA</u>	<u>ONDE SE LÊ</u>	<u>LEIA-SE</u>
Capa	12	Engenharia	Engenharia
Agradecimentos	20	Oswaldo e Domene	Oswaldo Domene
ii	19	strongy	Strong
10	17	performance	Desemepnho
13	10	elongação à ruptura	Alongamento de ruptura
13	28	elongação à ruptura	Alongamento de ruptura
34	1	Inêrgia	Inêrcia
37	17	miacível	Miscível
49	17	Já que assume-se existir	Considerando-se que existe
57	26	assume-se	Considerando-se
61	1	ângulo	Ângulo
62	2	contado	contato
91	7	diminui	aumenta
111	6	Technology	Technology
114	1	2,4 - Dinitrophenulhydrazones	2,4 - Dinitrophenyhydrazone
114	14	2,4 - Dinitrophenulhydrazones	2,4 - Dinitrophenyhydrazone

OBS: Na página 68:

$\gamma^p$ : Energia livre superficial devido à polaridade.